
Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Schwingungsstruktur an dispersem Vanadium- und Titanoxid

David Nitsche, M.Sc.

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie und Physikalische Chemie



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Schwingungsstruktur von dispersem Vanadium- und Titanoxid

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

David Nitsche, M.Sc.

aus Rüsselsheim

Referent Prof. Dr. Christian Hess

Koreferent I: Prof. Dr. Rolf Schäfer

Tag der Einreichung: 02. September 2014

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. Oktober 2014

Darmstadt 2014

D17



Danksagung

Mein herzlichen Dank möchte ich an Prof. Dr. Christian Hess richten, der mir die Möglichkeit zur Bearbeitung dieser interessanten Fragestellung in seiner Arbeitsgruppe gegeben hat und durch zahlreiche Diskussionen und Gedankenanstöße zu einem großen Anteil an meiner wissenschaftlichen Entwicklung verantwortlich ist. Zudem möchte ich mich ebenfalls für sein Vertrauen und sein weitreichendes Verständnis in vieler Hinsicht bedanken. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken. Herrn Prof. Dr. Michael Böhm und Herrn Prof. Dr. Schneider danke ich für Ihre Bereitschaft als Fachprüfer beizustehen herzlich.

Ich bedanke mich ebenfalls bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die positive Arbeitsatmosphäre und die Aktivitäten fernab der Arbeitszeiten. Es war mir eine Freude, unzählige Kicker-Spiele auszutragen, Fussball-Tippspiele mit Euch zu organisieren und diverse Dart- und Kickerturniere zu veranstalten (und dabei das ein oder andere Fass Grohe-Bier zu leeren). Natürlich möchte ich mich insbesondere bei Claudia für Ihre Warmherzigkeit, Ihre Hilfsbereitschaft und ihr „Offenes Ohr“ während meiner gesamten Zeit an der TU Darmstadt bedanken. Ohne Dich wäre ich an so einigen organisatorischen Problemen hängen geblieben.

Oliver Rohm und Jürgen Schildmann der Firma S&I möchte ich für Ihre Hilfsbereitschaft in der Wartung und Fehlerbehebung des UV-Raman-Experiments danken. Für die Unterstützung bei den Simulationen möchte ich mich bei Eric Dowty der Firma Shape bedanken. Ein herzlicher Dank gilt sowohl Silvio Heinschke für die vielen BET-Analysen und Ali Shayeghi für die Berechnung meiner Modelle mittels DFT.

Ich möchte mich ebenfalls bei allen bedanken, die mir in der Erstellung dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben und durch ihre Anmerkungen dieser Arbeit den nötigen Feinschliff gegeben haben- Vielen Dank Matthias, Rebekka und Philipp. Natürlich danke ich ebenfalls dem Lektor dieser Arbeit- Hr. Dr. Maurer.

Neben dem Arbeitsumfeld haben mich in den vergangenen Jahren viele Menschen in dem was ich mache unterstützt und durch ihre Freundschaft und Hilfsbereitschaft viel Kraft und Motivation geschenkt. Stellvertretend dafür möchte ich mich von tiefsten Herzen bei Silva Glindemann und Rebekka Scheifl bedanken. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Ich möchte weiterhin der GeCatS und der Deutschen Forschungsgesellschaft für die finanzielle Unterstützung danken.

Zu guter Letzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, meiner Schwester und Theresa- Euer Glaube und Eure bedingungslose Liebe trage ich in meinem Herzen.



Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde anhand eines kombinierten Ansatzes aus experimentellen Untersuchungen mittels UV-Vis-, FT-IR- und UV-Raman-Spektroskopie und einer Normalmodenanalyse die Schwingungsstruktur von SiO_2 -getragenen Vanadium- und Titanoxiden untersucht. Aus den Ergebnissen wurden Strukturvorschläge für die Vanadiumoxid-Oberflächenspezies unter sowohl hydratisierten als auch dehydratisierten Bedingungen und auch für die Titanoxid-Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen erarbeitet. Für die spektroskopische Charakterisierung wurde ein UV-Raman-Messaufbau entwickelt, der die Untersuchung der getragenen Vanadium- und Titanoxid-Proben im Bereich der elektronischen Übergänge ermöglicht. Ein breitbandig durchstimmbarer Laser (190–420 nm) und ein Dreifach-Spektrometer garantieren eine große Flexibilität für die selektive Resonanzverstärkung der betrachteten Proben. Gemäß den Auswahlregeln der Raman-Theorie kann die Empfindlichkeit dieser Methode erhöht, was zu einer deutlichen Optimierung der Raman-Signale sowohl im Bereich der Fundamentalschwingungen als auch der Obertonschwingungen führt. Mit dem hier vorgestellten UV-Raman-Aufbau ist es erstmalig gelungen, Festkörpersysteme mit Beladungsdichten von $0,00001\text{--}0,7\text{ Vnm}^{-2}$ und $0,0001\text{--}0,7\text{ Tinm}^{-2}$ unter sowohl hydratisierten als auch dehydratisierten Bedingungen zu vermessen.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden Siliziumdioxid-getragene Vanadium- und Titanoxid-Proben mittels einer Trockenimprägnierung bzw. eines Ionenaustauschverfahrens synthetisiert. UV-Vis-Messungen an allen untersuchten Proben haben die Existenz von sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierten Strukturen auf der Oberfläche des SiO_2 -Trägers nachgewiesen. Dieses Ergebnis gibt starken Grund zur Annahme, dass eine Oligomerisierung der Vanadium- und Titanoxid-Oberflächenspezies bereits unter hochdispersen Bedingungen auftritt und dem traditionellen Bild der isolierten, dreifach verankerten Oberflächenspezies bei geringen Beladungsdichten widerspricht. Anhand von FT-IR-Messungen an getragenen Vanadium- und Titanoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen ($0,7\text{ Atome pro nm}^2$) wurden Absorptionssignale bei 3660 bzw. 3658 cm^{-1} nachgewiesen, welche konsistent zu den OH-Streckschwingungen einer hydroxylierten Oberflächenspezies sind. UV-Raman-Untersuchungen an (hoch-)dispersen Proben führten zu neuen Indizien der detaillierten Schwingungsstruktur der Oberflächenspezies.

Das bereits in der Literatur beschriebene Signal für getragenes Vanadiumoxid bei 1020 cm^{-1} wurde mittels der UV-Raman-Methode verifiziert und aufgrund des Auftretens des korrespondierenden Obertons bei $2039\text{--}2045\text{ cm}^{-1}$ einer totalsymmetrischen V=O -Schwingung der Oberflächenspezies zugeordnet. Weiterhin konnten für diese Proben unter hydratisierten Bedingungen erstmals Signale bei 910 und 956 cm^{-1} detek-

tiert werden, die anhand der kombinierten Untersuchung aus Experiment und Theorie der *interphase*-Mode einer unhydroxylierten bzw. hydroxylierten Vanadiumoxid-Spezies zugeordnet wurden. Für die getragenen Titanoxid-Proben konnte neben der charakteristischen Ti-O-Si-Schwingung bei 1085 cm^{-1} ein beladungsabhängiges Ansteigen des Raman-Signals bei 1150 cm^{-1} nachgewiesen werden. Es ist zu vermuten, dass diese Bande ein Indiz für die Einlagerung von Titanatomen in die Fehlstellen des SiO_2 -Gitters während der Synthese ist.

In einem zweiten Teil wurde das Vibrationsspektrum der getragenen Vanadium- und Titanoxid-Systeme anhand einer Normalmodenanalyse berechnet. Als Grundlage für die Simulation wurden geeignete Modelle für die Siliziumdioxid-getragenen Vanadium- und Titanoxide entwickelt. Eine detaillierte Untersuchung der Modelle hinsichtlich des Einflusses von dem SiO_2 -Träger, einer Hydroxylierung der Oberflächenspezies und einer Oligomerisierung führte zu einem erweiterten Verständnis der Schwingungsstruktur von getragenen Oberflächensystemen. Eine Kernerkenntnis der Simulationen ist hierbei, dass die häufig getroffene Annahme einer lokalisierten Schwingung innerhalb eines zweiatomigen Oszillators eine zu starke Vereinfachung für die Beschreibung dieser Oberflächensysteme darstellt. Alle simulierten Modelle haben sowohl Anteile der bindenden Kraftkonstante der beteiligten Atome als auch Anteile benachbarter Atome berechnet. Des Weiteren weisen alle simulierten Modelle *Interphase*-Moden auf, bei denen ein Impulstransfer vom SiO_2 -Träger zur Oberflächenspezies stattfindet. Hierbei wird der Charakter der Schwingung nicht durch die Kraftkonstanten der Oberflächenspezies bestimmt, sondern einzig über die des SiO_2 -Trägers. Auf Basis der Normalmodenanalyse konnten die Normalmoden bei 1020 und 1035 cm^{-1} eindeutig einer V=O-Streckschwingung zugewiesen werden, die sich nur in den Phasenbeziehungen der ankernden Si-O-V-Bindung voneinander unterscheidet.

Die Kombination der spektroskopischen Ergebnisse mit denen der Normalmodenanalyse hat zu einer neuen Interpretation der Schwingungsstruktur von getragenen Vanadium- und Titanoxid beigetragen. Die Ergebnisse zeigen, dass das traditionell beschriebene Modell einer isolierten, dreifach verankerten Spezies die Oberflächenstruktur unter hoch-dispersen Bedingungen nicht vollständig beschreibt. Weiterhin konnte unter dieser Annahme gezeigt werden, dass die detaillierte Zuordnung der Raman-Banden weitaus komplexer zu sein scheint als in der Literatur bisher beschrieben wurde. Aus einer rein spektroskopischen bzw. rein theoretischen Perspektive ist eine zweifelsfreie Zuordnung der Raman-Signale nicht möglich. Anhand des kombinierten Ansatzes aus Theorie und Experiment ist es jedoch gelungen, das Bild der Oberflächenspezies sowohl unter hydratisierten als auch dehydratisierten Bedingungen zu erweitern und somit das Verständnis der Schwingungsstruktur von getragenen Vanadiumoxid- und Titanoxid-Systemen zu verbessern.

Abstract

By combination of FT-IR- and UV-Raman spectroscopy with normal mode analysis, this study analyzes the vibrational structure of silica supported vanadia and titania. Based on these results, structural models are developed for vanadia species under hydrated and dehydrated conditions as well as for titania species under dehydrated conditions. To this end, a novel UV-Raman setup has been developed allowing for resonance enhancement of the silica supported vanadia and titania systems. The use of a tunable solid-state laser (193–420 nm) and a triple spectrometer enables the flexibility necessary for selective resonance enhancement. In accordance with the selection rules of Raman theory the sensitivity of the method was significantly increased and made it possible, for the first time, to measure solid-state systems with a loading density of $0.00001\text{--}0.7\text{ Vnm}^{-2}$ and $0.0001\text{--}0.7\text{ Tinm}^{-2}$ under hydrated and dehydrated conditions.

The investigated samples are based on nanostructured silicon dioxide (SBA-15), which was functionalized using an ion-exchange method and incipient wetness impregnation. UV-Vis analysis of silica supported vanadia indicated the presence of both monomeric and oligomeric surface species under hydrated and dehydrated conditions. In contrast, UV-Vis analysis of silica supported titania revealed the presence of monomeric species with both a tetrahedral and octahedral coordination. FT-IR measurements of silica supported vanadia and titania samples under dehydrated conditions showed absorption signals at 3660 and 3658 cm^{-1} , which are consistent with stretch vibrations of hydroxylated surface species. Previous literature on silica supported vanadia has described a signal at 1020 cm^{-1} , which could be verified by the UV-Raman method. It can be attributed to a totally symmetrical V=O stretch vibration due to the occurrence of the corresponding overtone at $2039\text{--}2045\text{ cm}^{-1}$. Furthermore, under hydrated conditions at low loadings signals at $910\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ were observed which, on the basis of a combined experimental and theoretical approach, could be attributed to the *interphase* mode of an unhydroxylated and hydroxylated vanadia species, respectively. Regarding the silica-supported titania samples, a Raman signal at 1150 cm^{-1} could be detected which clearly originates from the titania surface species besides the characteristic Ti-O-Si vibration. The features at 1150 cm^{-1} is attributed to titanium atoms which are incorporated into the silica matrix within the synthesis process.

In the second part of the study, normal modes of the silica supported vanadia and titania species were calculated. To establish a basis for the simulation, several monomeric and dimeric models have been developed and adapted to a POSS molecule. The models were analyzed in detail with regard to the influence of their adaption to the POSS-molecule, hydroxylation of the surface species, and oligomerization, all of which led to a more

thorough understanding of the vibrational structure of silica supported surface systems. The most important insight gained from the simulation is that the assumption of a localized vibration within a diatomic oscillator does not sufficiently represent the nature of the molecular vibrations of the silica supported vanadia and titania surface species. Based on the results of the theoretical analysis, normal modes of the surface species may contain force constants of several force constants. Therefore, the force constant, which shares the highest contribution to the displacement of the inner coordinates, determines the character of the vibration. Furthermore, all models showed *interphase* modes which represent a momentum transfer between the silica support and the surface species. Therefore, the character of these vibrations is not determined by the surface species but rather the silica support. On the basis of a normal mode analysis, the normal modes at 1020 and 1035 cm^{-1} were clearly identified as a V=O stretch vibrations, where the difference is caused by the phase shift between the anchoring V-O-Si vibration. By combining results from spectroscopy and simulations the surface structure of vanadia and titania species could be described in detail. Under highly dispersed conditions the surface structure can not be completely described by an isolated, trigrafted species as has been traditionally proposed in the literature. Instead, the vanadia and titania surface species can oligomerize even under highly dispersed conditions. The present study shows that the assignment of Raman bands is much more complex than previously assumed. Based on a pure spectroscopic or theoretical study an unambiguous assignment of the Raman bands is not possible. However, by combining theoretical and spectroscopic approaches, the present study succeeded in developing a more detailed picture of the surface species under hydrated and dehydrated conditions and deepening the understanding of the vibrational structure of silica supported vanadia and titania surface species.

Symbole und Abkürzungen

Konstanten

h	$=$	$6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	$=$	$1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
\bar{N}	$=$	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante
R	$=$	$8,31 \text{ J (mol}\cdot\text{K)}^{-1}$	universelle Gaskonstante

Einheiten

m	=	Meter
mm	=	Millimeter $\hat{=} 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
nm	=	Nanometer $\hat{=} 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
cm^{-1}	=	reziproke Centimeter
mW	=	Milliwatt $\hat{=} 1 \cdot 10^{-3} \text{ W}$
\AA	=	Ångström $\hat{=} 1 \cdot 10^{-10}$
g	=	Gramm
eV	=	Elektronenvolt

Griechische Zeichen

α	=	Polarisationstensor
Γ	=	Verweildauer eines Zustandes
γ	=	Oberflächenspannung
κ	=	Absorptionskoeffizient
λ	=	Wellenlänge
μ	=	reduzierte Masse
ν	=	Frequenz
$\tilde{\nu}$	=	reziproke Wellenlänge
ω	=	Kreisfrequenz
σ	=	Rausch-Signal

Formelzeichen

A_x	=	Querschnittsfläche der adsorbierten Atome
\hat{A}	=	Amplitude der elektrischen Welle
C	=	BET-Konstante
D_p	=	Porendurchmesser
E	=	elektrisches Feld
E_g	=	Bandkantenenergie
f, F	=	Kraftkonstante
I	=	Intensität
\tilde{I}	=	Referenzsignal
k_i	=	Wellenvektor
M_i	=	Punktmassen
\bar{M}	=	Molmasse
O_h	=	Punktgruppe mit der vollen Symmetrie eines Oktaeders
r	=	Radius
Re	=	Realteil
p_i	=	Polarisation
P	=	Druck
Q_{ij}	=	innere Koordinaten
R_∞	=	Reflektanz einer unendlich dicken Farbschicht
\tilde{S}	=	Probesignal
S_t	=	spezifische Oberfläche
T	=	kinetische Energie
t	=	Zeit
T_d	=	Punktgruppe mit der vollen Symmetrie eines Tetraeders
V	=	potentielle Energie
V_p	=	Volumen einer Pore
W	=	Gewicht der adsorbierten Atome
$\text{wt}\%$	=	Gewichts-%

Abkürzungen

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar ⁺	Argon-Ionen
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barnett, Joyner, Halenda
CCD	<i>engl.</i> Charge Coupled Device
CeO ₂	Cerdioxid
CT	<i>engl.</i> Charge Transfer
CVB	<i>engl.</i> Covalent V-O-V Bond
(NL)DFT	<i>engl.</i> Non-Linear Density Functionl Theory
DR-UV-Vis	<i>engl.</i> Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible Spectroscopy
DUV	<i>engl.</i> Deep Ultraviolet
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz (Spektroskopie)
(N)EXAFS	<i>engl.</i> (Near) Edge X-ray Absorption Fine Structure
FHG	<i>engl.</i> Fourth Harmonic Generation
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
FWHM	<i>engl.</i> Full Width at Half Maximum
HeCd	Helium-Cadmium
HeNe	Helium-Neon
HOMO	<i>engl.</i> Highest Occupied Molecular Orbital
HPC	<i>engl.</i> H etero p oly c ompound
IUPAC	<i>engl.</i> International Union of Pure and Applied Chemistry
LMCT	<i>engl.</i> Ligand to Metal Charge Transfer
LUMO	<i>engl.</i> Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCT	<i>engl.</i> Mercury-Cadmium-Telluride
MCM-41	<i>engl.</i> Mobile Crystalline Material 41
MMO	<i>engl.</i> M ixed M etal O xide (catalyst)
MOF	<i>engl.</i> Metal-Organic Framework
Nd:YLF	Neodyn:Yttrium-Lithium-Fluorid
NMR	<i>engl.</i> Nuclear Magnetic Resonance
POSS	Polyhedrales Oligosilsesquioxan
PRNU	<i>engl.</i> Photo Response Non Uniformity
SBA-15	<i>engl.</i> Santa Barbara Amorphous Type 15
SHG	<i>engl.</i> Second Harmonic Generation
SiO ₂	Siliziumdioxid
TEOS	Tetraethoxyorthosilicat
THG	<i>engl.</i> Third Harmonic Generation
TiO ₂	Titandioxid
Ti:Sa	Titan:Saphir
TS-1	<i>engl.</i> Titanium Silicalite 1
UV	<i>engl.</i> Ultraviolet
Vis	<i>engl.</i> Visible
V ₂ O ₅	Vanadium(V)oxid
VPO	v anadium p hosphorus o xide (catalyst)
XPS	<i>engl.</i> X-ray photoelectron spectroscopy



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Ziel der Arbeit	1
1.1. Katalysatoren für Partialoxidationen	1
1.2. Modellsysteme für getragene Katalysatoren	2
1.2.1. Oberflächenstruktur des Modellträgers	2
1.2.2. Struktur der Oberflächenspezies	5
1.3. Simulationsgestützte Analyse von Raman-Signalen	8
2. Charakterisierungsmethoden und Grundlagen	11
2.1. Raman-Streuung	11
2.2. Spezifische Oberfläche und Porenvolumen	14
2.2.1. Stickstoff-Adsorption/-Desorption	14
2.2.2. Spezifische Oberfläche	15
2.2.3. Porengrößenverteilung	17
2.3. UV-Vis-Spektroskopie	18
2.4. Infrarot-Spektroskopie	19
2.5. Normalmodenanalyse	21
2.5.1. Ausdruck der kinetischen Energie T	22
2.5.2. Ausdruck der potentiellen Energie V	24
2.6. Validierung der Modelle für die Oberflächenspezies	25
2.6.1. Vanadium(V)-Oxidtrichlorid	26
2.6.2. Mono-oxo-Vanadiumspezies	27
2.6.3. Polyhedrales Oligosilsesquioxan (POSS)	29
2.6.4. Zusammenfassung	31
2.7. Definition von <i>in phase</i> - und <i>out of phase</i> -Schwingungen	32
2.7.1. <i>In phase</i> - und <i>out of phase</i> -Schwingungen der monomeren Spezies	33
2.7.2. <i>In phase</i> - und <i>out of phase</i> -Schwingungen der dimeren Spezies	33
3. Experimenteller Aufbau	36
3.1. UV-Raman-Spektroskopie	36
3.1.1. Durchstimmbarer Titan-Saphir-Laser	37
3.1.2. Konfokalmikroskop	37
3.1.3. <i>In situ</i> -Raman-Zelle	38
3.1.4. Dreifach-Spektrometer	40

3.2. Datenanalyse und Datenvorbehandlung	42
3.2.1. Messrauschen der CCD-Kamera	43
3.2.2. Artefakte des Saphirglas-Fensters der <i>in situ</i> -Zelle	44
3.2.3. Linienverbreiterungen der Raman-Signale	45
3.3. Sensitivität resonanzverstärker Raman-Spektroskopie	50
3.4. UV-Vis-Spektroskopie	60
3.5. Infrarot-Spektroskopie	62
3.6. Stickstoff-Adsorption und -Desorption	62
4. Synthese und Charakterisierung der Oberflächenspezies	63
4.1. Charakterisierung und Tabellierung der V_xO_y /SBA-15- und Ti_xO_y /SBA-15-Proben	63
4.2. Spektroskopische Charakterisierung der V_xO_y /SBA-15-Oberflächenspezies	64
4.2.1. UV-Vis-Spektroskopie	64
4.2.2. FT-IR-Spektroskopie	68
4.2.3. UV-Raman-Spektroskopie bei 217,5 nm	69
4.2.4. Zusammenfassung	83
4.3. Spektroskopische Charakterisierung der Ti_xO_y /SBA-15-Oberflächenspezies	84
4.3.1. UV-Vis-Spektroskopie	84
4.3.2. FT-IR-Spektroskopie	88
4.3.3. UV-Raman-Spektroskopie bei 217,5 nm	89
4.3.4. Zusammenfassung	95
5. Normalmodenanalyse der Oberflächenspezies	97
5.1. Oberflächenmodelle der dispersen Vanadiumoxid-Spezies	97
5.1.1. Unhydroxylierte monomere Oberflächenspezies	97
5.1.2. Hydroxylierte monomere Oberflächenspezies	98
5.1.3. Unhydroxylierte dimere Oberflächenspezies	99
5.1.4. Hydroxylierte dimere Oberflächenspezies	100
5.2. Normalmodenanalyse der monomeren Modelle	101
5.2.1. Anbindung der monomeren Oberflächenspezies an POSS	101
5.2.2. Einfluss einer Hydroxylierung der monomeren Modelle	107
5.2.3. Einfluss der terminalen Vanadylbindung	109
5.2.4. Bandenzuordnung auf Basis der monomeren Modelle	111
5.3. Normalmodenanalyse der dimeren Modelle	114
5.3.1. Anbindung der dimeren Oberflächenspezies an POSS	115
5.3.2. Einfluss einer Hydroxylierung der dimeren Modelle	120
5.3.3. Einfluss der terminalen Vanadylbindungen	121

5.3.4. Bandenzuordnung auf Basis der dimeren Modelle	123
5.4. Oberflächenmodelle für die disperse Titanoxid-Spezies	127
5.5. Normalmodenanalyse der monomeren Modelle	129
5.5.1. Anbindung der monomeren Oberflächenspezies an POSS	129
5.5.2. Einfluss einer Hydroxylierung der monomeren Modelle	132
5.5.3. Bandenzuordnung auf Basis der monomeren Modelle	133
5.5.4. Zusammenfassung	136
6. Strukturvorschläge der dispersen Vanadium- und Titanoxid-Spezies	138
6.1. Struktur der dispersen Vanadiumoxid-Spezies	138
6.1.1. Zusammenfassung der unter hydratisierten Bedingungen erzielten experimentellen Ergebnisse	139
6.1.2. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse unter dehydra- tisierten Bedingungen	141
6.1.3. Zusammenfassung der Simulation	144
6.1.4. Kombination der experimentellen und theoretischen Ergebnisse . .	146
6.1.5. Strukturmodelle der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies	150
6.2. Struktur der dispersen Titanoxid-Spezies	156
6.2.1. Zusammenfassung der Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie	157
6.2.2. Zusammenfassung der Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie	158
6.2.3. Zusammenfassung der Ergebnisse der UV-Raman-Spektroskopie . .	158
6.2.4. Zusammenfassung der Simulation	159
6.2.5. Kombination der experimentellen und theoretischen Ergebnisse . .	161
6.2.6. Strukturmodelle der Oberflächenspezies	163
7. Zusammenfassung und Ausblick	165
7.1. Zusammenfassung	165
7.2. Ausblick	168
A. Anhang	170
Anlagen	
Literaturverzeichnis	202



1 Einleitung und Ziel der Arbeit

1.1 Katalysatoren für Partialoxidationen

Ca. ein Viertel aller katalysierten chemischen Prozesse sind selektive Oxidationsreaktionen, was die große Bedeutung der Letzteren in der chemischen Industrie verdeutlicht.^[1] Der Begriff der heterogenen Katalyse bezeichnet einen katalytischen Prozess, bei dem der Katalysator und die Reaktanden nicht im gleichen Aggregatzustand vorliegen. Viele industriell bedeutende Partialoxidationen, wie diejenigen, die z. B. bei der Herstellung von Acrylsäure, Phthalsäureanhydrid, Ethylenoxid sowie Methacrylsäure Verwendung finden, werden mit Hilfe von heterogenen Katalysatoren hergestellt. Die Gruppe der heterogenen Katalysatoren kann in sogenannte Volumen-Katalysatoren, wie beispielsweise Vanadium-Phosphor-Oxid-Katalysatoren (VPO), Heteropolysäure-Mischkatalysatoren (HPC) oder Mischmetalloxidkatalysatoren (MMO), sowie getragene Katalysatoren, bei denen sich ein Metalloxid auf einem Trägermaterial befindet, unterschieden werden. Anders als bei den Volumen-Katalysatoren ist bei getragenen Katalysatoren das katalytisch aktive Zentrum das Metalloxid auf der Oberfläche des Trägermaterials. Unter der Vielzahl an getragenen Katalysatorsystemen richtet diese Arbeit ihren Fokus auf SiO₂-getragene Vanadiumoxid- und Titanoxid-Systeme.

Tabelle 1.1.: Übersicht ausgewählter Katalysatorsysteme, modifiziert nach Hess und Schlögl^[2]

Substrat	Produkt	Katalysator
Methanol	Formaldehyd	Ag, FeMoO
Ethylen	Ethylenoxid	Ag/Al ₂ O ₃
Propan	Acrylsäure	MoVTenbO
Propylen	Propylenoxid	getragenes Au
Acrolein	Acrylsäure	MoVWO
Naphthalen	Phthalsäureanhydrid	V _x O _y /TiO ₂

Aktuelle Forschungsinteressen liegen im Bereich der Entwicklung verbesserter Katalysatorsysteme, wie beispielsweise der Dimensionierung und Optimierung von Reaktoren, als auch im Bereich der Reaktionskinetik und der Strukturdeterminierung von Katalysatoren. In jüngerer Vergangenheit ist insbesondere die Frage nach der Struktur der Oberflächenspezies in den Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses gerückt. Die Synthese und

spektroskopische Beschreibung von Modellsystemen für getragene Katalysatoren, die in dieser Arbeit diskutiert werden, ist ein weit verbreitetes Gebiet der Katalyseforschung. Empirische Studien haben bereits zu bemerkenswerten Fortschritten in der Optimierung von Katalysatoren geführt, jedoch konnte bisher keine detaillierte und allgemein anerkannte Analyse des katalytischen Prozesses von getragenen Katalysatoren vorgelegt werden, wie sie beispielsweise von Gerhard Ertl für die Ammoniaksynthese durchgeführt wurde.^[3] Partialoxidationen sowohl an Volumen-Katalysatoren als auch an Oberflächensystemen sind Mehrschritt-Mehrelektronen-Prozesse und stellen bei der Erforschung der Reaktionsmechanismen auf atomarer Ebene eine große Herausforderung dar. Die Untersuchung dieser Prozesse unter Arbeitsbedingungen verlangt *in situ/operando*-Versuche, bei denen insbesondere spektroskopische Methoden wie beispielsweise die Infrarot- und die Raman-Spektroskopie detaillierte Informationen sowohl über die Struktur der getragenen Katalysatorsysteme als auch über die Reaktionsmechanismen geben können. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, anhand einer Methodenkombination aus Spektroskopie (UV-Raman, FT-IR, UV-Vis) und aus der Normalmodenanalyse verschiedener Modelle die Schwingungsstruktur von SiO₂-getragenen Vanadium- und Titanoxid sowohl unter hydratisierten als auch unter dehydratisierten Bedingungen zu untersuchen. Aus den experimentellen Daten wird abschließend ein Strukturmodell der Oberflächenspezies vorgeschlagen.

1.2 Modellsysteme für getragene Katalysatoren

1.2.1 Oberflächenstruktur des Modellträgers

Als Trägermaterialien für getragene Katalysatoren eignen sich eine Vielzahl von Materialien, die sich teilweise in ihren Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden. Trägermaterialien wie Al₂O₃ und SiO₂ werden als inert innerhalb der katalysierten Prozesse angenommen, wohingegen beispielsweise CeO₂ und TiO₂ maßgeblichen Einfluss auf den katalysierten Prozess nehmen können. Durch den Herstellungsprozess des Trägermaterials und die verwendeten Edukte kann gezielt Einfluss auf Partikelgröße, Hydrophilie, Porosität, Porenvolumen, Dichte oder Struktur der Trägermaterialien genommen werden. Mesoporöses SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous Type 15*) wird aufgrund seiner hexagonal geordneten Struktur, seiner hohen spezifischen Oberfläche von 600 – 1000 m²g⁻¹ sowie seiner Inertheit gegenüber chemischen Reaktionen häufig als Trägermaterial zur Untersuchung von getragenen Katalysatoren verwendet. Insbesondere die Oberflächenstruktur des mesoporösen SiO₂ ist von hoher Bedeutung, da diese direkten Einfluss auf die Anbindung des Katalysators an das Trägermaterial hat. Mesoporöses

SiO_2 besteht aus miteinander verbundenen SiO_4 -Tetraedern, deren Partikeloberfläche mit Hydroxylgruppen terminiert ist.

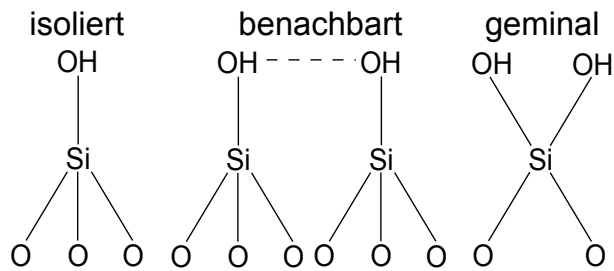


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der Oberflächensilanol-Gruppen

Wie Abbildung 1.1 illustriert, sind je nach Anbindung und Anordnung der Hydroxyl-Gruppen isolierte, benachbarte oder geminale Strukturen zu unterscheiden. Die Hydroxyl-Gruppendichte auf der Siliziumdioxid-Oberfläche hängt maßgeblich von der relativen Luftfeuchtigkeit und der Umgebungstemperatur ab.

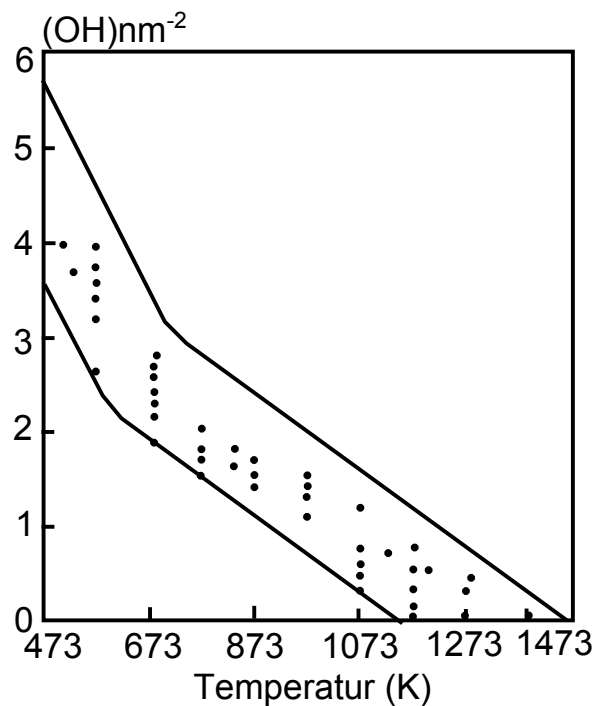


Abbildung 1.2.: Verlauf der Hydroxyl-Dichten von SiO_2 in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur^[4]

Abbildung 1.2 stellt die Hydroxyl-Gruppendichte einer amorphen, vollständig hydroxylierten SiO_2 -Probe in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Die in dieser Abbildung dargestellte Hydroxyl-Gruppendichte von amorphen SiO_2 ist mit dem in dieser Arbeit verwendeten SBA-15 vergleichbar, sodass die Werte für die Hydroxyl-Gruppendichte in der Abbildung auch für SBA-15 zugrunde gelegt werden können. In der Grafik ist eine mit ansteigender Temperatur sinkende Hydroxylgruppen-Dichte zu erkennen. Bei

293 K beträgt die Hydroxylgruppen-Dichte $4,6 \text{ (OH)nm}^{-2}$, fällt aber bei einer Temperatur von 1273 K auf 0 (OH)nm^{-2} ab. Diese experimentell von Armistead et al.^[5] bestimmten Werte werden für amorphes SiO_2 als konstant angesehen und sind dementsprechend unabhängig vom SiO_2 -Typ.^[6] Jedoch haben Studien an diversen SiO_2 -Proben gezeigt, dass diese Werte innerhalb des Syntheseprozesses im Bereich $1\text{--}5 \text{ (OH)nm}^{-2}$ beeinflusst werden können.^{[7] [6] [8]} Aufgrund der an der Oberfläche befindlichen OH-Gruppen haben mesoporöse Materialien die Affinität, Wasserstoffbrücken auszubilden und unter Umgebungsbedingungen Wasser zu adsorbieren. Während des Dehydratisierungsprozesses werden die Wasserstoffbrücken gebrochen und gebundenes Wasser wird desorbiert. Bei diesem Prozess hat die OH-Dichte, und somit auch die Form der Poren, einen bedeutenden Einfluss auf das Desorptionsverhalten des SiO_2 -Trägers. Bei Betrachtung der Form zeigt sich, dass die OH-Dichte stark von der Krümmung der Pore abhängt. Hat die Pore eine negative Krümmung (Innenseite der Pore), so steigt die OH-Dichte mit fallendem Krümmungsradius.

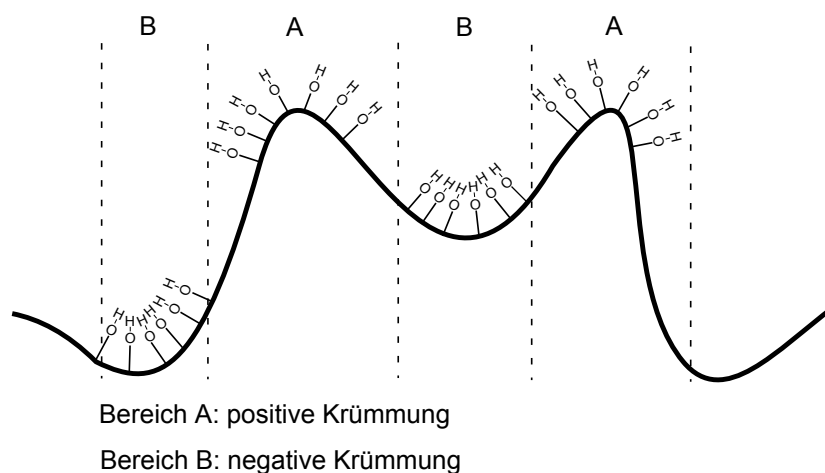


Abbildung 1.3.: Schematische Darstellung der OH-Dichte in Abhängigkeit des Krümmungsradius

Bei einer positiven Krümmung (Außenseite der Pore) sinkt die OH-Dichte mit fallender Krümmung. Ryoo et al.^[9] haben gezeigt, dass zwischen den hexagonalen, parallel angeordneten Poren mikroporöse Kanäle entstehen, durch die Poren miteinander verbunden werden. In diesen sogenannten Mikroporen können sich ebenfalls terminale OH-Gruppen befinden, auf denen die Oberflächenspezies gebunden sein kann. Aufgrund dieser ungleichmäßigen OH-Gruppen-Verteilung ist es schwierig, eine homogene Verteilung der Katalysatorspezies zu erreichen.

1.2.2 Struktur der Oberflächenspezies

Die Struktur der Oberflächenspezies ist von zentraler Bedeutung in der aktuellen wissenschaftlichen Forschung, da das katalytische Verhalten der getragenen Katalysatoren maßgebend von ihrer Struktur abhängt.^[2] Um die katalytische Effizienz der Katalysatoren unter realistischen Bedingungen untersuchen zu können, haben sich *in situ*-Charakterisierungsmethoden für die Bestimmung der Oberflächenspezies etabliert. Neben Methoden wie der UV-Vis-, FT-IR-, NMR- und EXAF-Spektroskopie hat insbesondere die Raman-Spektroskopie einen großen Beitrag zum Verständnis der Oberflächenspezies geleistet. Neben der klassischen Raman-Spektroskopie mit einer Anregungswellenlänge im sichtbaren Spektralbereich (z. B. 488 nm [Ar⁺], 514 nm [Ar⁺], 633 nm [HeNe]) haben in jüngerer Vergangenheit UV-Raman-Systeme (z. B. 244 nm (frequenzverdoppelter Ar⁺), 325 nm (HeCd), 190–400 nm (frequenzvervielfachter Titan:Saphir Laser)) die Möglichkeit der selektiven Resonanzverstärkung eröffnet und dadurch im Bereich der Festkörperkatalysatoren stark an Bedeutung gewonnen. Ein bedeutender Katalysator für selektive Oxidationsreaktionen ist SiO₂-getragenes Vanadiumoxid. Anhand verschiedener Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Oberflächenspezies stark von den Umgebungsbedingungen abhängt. Unter hydratisierten Bedingungen befindet sich die Vanadiumoxid-Spezies in einer polymerisierten, pseudo-oktaedrischen Form, welche angelagertes Wasser enthält (siehe Abbildung 1.4).

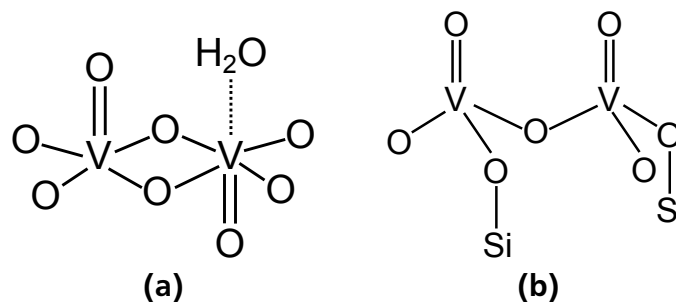


Abbildung 1.4.: Struktur der Oberflächenspezies unter (a) hydratisierten und (b) dehydratisierten Bedingungen^[2]

Unter Dehydratisierungsbedingungen ($T > 350^\circ\text{C}$, 80/20 % N₂/O₂, 1 h) formen sich diese polymerisierten Vanadiumoxid-Lagen in Agglomerate um, deren Kettenlänge unter anderem von der Beladungsdichte abhängt. Die detaillierte Struktur der Vanadiumoxid-Spezies unter dispersen Bedingungen (Vanadiumdichte $\leq 2,3 \text{ Vnm}^{-2}$) ist weiterhin umstritten. Frühe Untersuchungen (um 1990) von Wachs und Johnson^[10] sowie von Went et al.^[11] haben gezeigt, dass sich eine isolierte, dreifach verankerte Vanadiumoxid-Spezies der Form O=V-(O-Si)₃ bilden kann. Mit steigender Beladungsdichte agglomerieren die isolierten Monomere und formen Oligomere, deren Kettenlänge mit steigender Be-

ladungsdichte zunimmt. Erreicht die Beladungsdichte einen kritischen Wert von ca. 10 Vnm^{-2} , beginnt ein dreidimensionales Schichtwachstum einer kristallinen V_2O_5 -Spezies. Jüngere Raman-Studien (Vis/UV) haben ergeben, dass das traditionelle Bild der isolierten unhydroxylierten Oberflächenspezies unvollständig ist. Chlostra et al.^[12] haben in Vis-Raman-Untersuchungen an dispersen Vanadiumoxiden auf SBA-15 gezeigt, dass neben der häufig beschriebenen Vanadyl-Streckschwingung um 1035 cm^{-1} ein weiteres Raman-Signal um 1020 cm^{-1} vorhanden ist. Dieses Signal wurde der Vanadyl-Streckschwingung einer hydroxylierten Vanadiumoxid-Spezies der Form $\text{OV}(\text{OH})(\text{O-Si})_2$ zugeordnet. Wu et al.^[13] haben ein ähnliches Verhalten unter UV-Raman-Bedingungen nachweisen können. Sie konnten zeigen, dass bei Anregungen unter Resonanzbedingungen selektiv Vanadyl-Schwingungen angeregt werden können, die ebenfalls zwei Anteile, bei 1030 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} , besitzen. Aus den spektroskopischen Studien wurde auf die Existenz verschiedener Oberflächenspezies geschlossen, die allerdings nicht näher spezifiziert wurden. Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse stellen sich die folgenden Fragen:

- Kann ein kombinierter Ansatz, bestehend aus Experiment und Simulation, zu einer eindeutigen Bestimmung der Struktur der Oberflächenspezies beitragen?
- Kann auf Basis von spektroskopischen Untersuchungen und Simulation eine Interaktion zwischen dem SiO_2 -Träger und der Oberflächenspezies nachgewiesen werden?
- Welche Rolle nimmt der SiO_2 -Träger bei der Interpretation der Schwingungsstruktur der Oberflächenspezies ein?
- Gibt es ein beladungsabhängiges Verhalten des Oligomerisierungsgrades?
- Können unter hochdispersen Bedingungen kurzkettige Oligomere (Dimere/Trimere) vorliegen?

In dieser Arbeit werden neue Einblicke hinsichtlich der Vanadiumoxid- und Titanoxid-Struktur mittels UV-Raman-, UV-Vis- und FT-IR-Spektroskopie erarbeitet. Mit Hilfe der resonanzverstärkten UV-Raman-Spektroskopie ist es möglich, die Sensitivität der Methode signifikant zu erhöhen und somit erstmals hochdisperse Vanadiumoxid-Spezies bis zu einer Beladungsdichte von $0,00001 \text{ Vnm}^{-2}$ zu detektieren. Damit kann die spektroskopische Untersuchung der Vanadiumoxid-Spezies neue Erkenntnisse über die Struktur und das Oligomerisierungsverhalten von getragenen Katalysatoren ermöglichen. In diesem Zusammenhang ist ebenfalls die Strukturaufklärung von hochdispersen hydratisierten Oberflächenspezies von Interesse, da es Indizien dafür gibt, dass sich deren Struktur im hydratisierten Zustand mit steigender Beladungsdichte ändern kann. Diese

Untersuchungen sind insbesondere für technische Anwendungen mit einer Beteiligung von Wasserdampf (als Reaktionspartner oder auch als Reaktionsprodukt) von hoher Bedeutung. Aufgrund der nichtresonanten Anregung im sichtbaren Bereich war es bislang nicht möglich, vergleichbare Untersuchungen an den hier beschriebenen Systemen durchzuführen (Beladungsdichten deutlich unterhalb von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$).^[14] Neben dem Vanadiumoxid als Katalysator für die oben beschriebenen chemischen Prozesse hat sich Titanoxid aufgrund seiner bemerkenswerten katalytischen Eigenschaften im Bereich der organischen Rohstoffsynthese (z. B. Synthese von Propylenoxid, Cyclohexanonoxim und Hydrochinon) etabliert. Mit der erstmaligen Synthese eines Titansilicats (TS-1) wurden neue Möglichkeiten im Bereich der heterogenen Katalyse eröffnet. In Anwesenheit von H_2O_2 oder ROOH zeigen Titansilicate sowohl hohe Effektivitäten als auch bemerkenswerte Selektivitäten unter milden Betriebstemperaturen unterhalb 373K.^[15] Für ein gründliches Verständnis der im Katalysator stattfindenden chemischen Prozesse ist die Aufklärung der Volumen- bzw. Oberflächenstruktur von zentraler Bedeutung. Schon seit der Entdeckung der Verwendbarkeit von Titanoxid als Material in der heterogenen Katalyse bzw. für photokatalytische Prozesse wurden sowohl spektroskopische Untersuchungen^{[16] [17] [18] [19] [20]} als auch theoretische Simulationen^{[21] [22] [23]} an den verschiedenen Titanoxid-Systemen durchgeführt. Dennoch besteht hinsichtlich der Detailstruktur dieser Systeme weiterhin keine Einigkeit in der Forschung. In der Literatur häufig beschriebene Strukturmodelle der Titanoxid-Spezies sind in Abbildung 1.5 dargestellt.

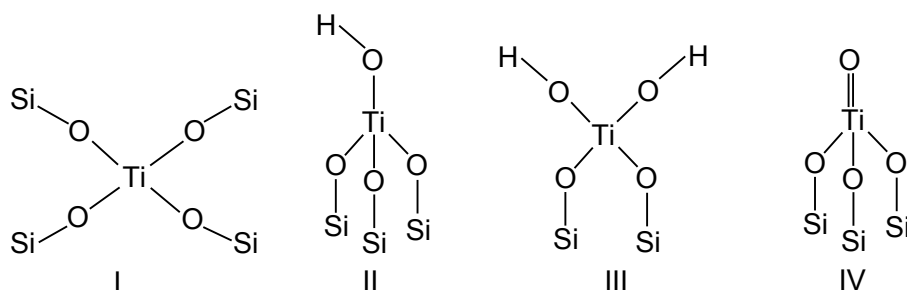


Abbildung 1.5.: Schematische Darstellung der Strukturmodelle einer möglichen Titanoxid-Spezies

Bei der Beschreibung der Titanoxid-Spezies innerhalb eines Siliziumdioxid-Systems muss zwischen einem in dem Volumen des Trägermaterials integrierten Titanatom (Struktur I) und einem auf der Oberfläche des Trägers befindlichen Titanatom (Struktur II, III, IV) unterschieden werden. Bei der Struktur I handelt es sich um das sogenannte Titansilicat (TS-1), ein kristallines Zeolith mit einer tetraedrischen Struktur, bei dem einzelne Siliziumatome durch Titanatome ersetzt wurden. Im Gegensatz dazu befindet sich in den Strukturen II, III und IV die Titanoxid-Oberflächenspezies auf amorphem SiO_2 . Hierbei nimmt die Struktur IV eine besondere Stellung ein, da sie anders als

Vanadiumoxid thermodynamisch nicht stabil ist und im Allgemeinen als nicht relevant im Bereich der heterogenen Katalyse angesehen wird.^[15] Es ist anzumerken, dass die in Abbildung 1.5 dargestellten tetraedrischen Strukturen katalytisch nicht aktiv sind. Für die katalytische Aktivität werden Titanperoxid-Komplexe benötigt, da sie den in der Reaktion benötigten Sauerstoff bereitstellen.

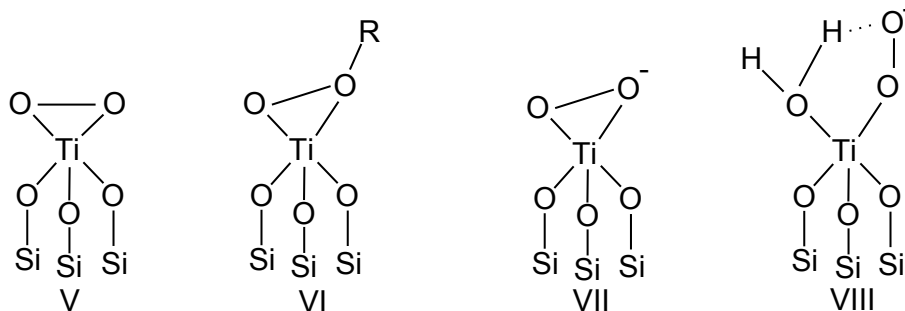


Abbildung 1.6.: Schematische Darstellung der Titanperoxid-Komplexe^[24]

Abbildung 1.6 stellt einige mögliche Strukturen der katalytisch aktiven Titanoxid-Spezies dar. Aus früheren Arbeiten^{[25] [24] [17] [18] [19] [26]} ist bereits bekannt, dass die Peroxid-Spezies die katalytische Wirkung des Titanoxids ermöglicht, jedoch kann bis zum aktuellen Stand keine genaue Aussage über den Einfluss von beispielsweise Liganden (markiert als **R** in Struktur VI) getroffen werden.

In der vorliegenden kombinierten spektroskopischen und theoretischen Untersuchung werden Titanoxid-Oberflächensysteme mit verschiedenen Titan-Beladungsdichten (mit dem Fokus auf der Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen) untersucht. Mit Hilfe einer Kombination aus experimentellen Untersuchungen und theoretischen Simulationen geeigneter Modelle sollen neue Einblicke hinsichtlich der Struktur der dispersen Titanoxid-Spezies gewonnen werden.

1.3 Simulationsgestützte Analyse von Raman-Signalen

Neben der spektroskopischen Untersuchung von getragenen Katalysatoren ist auch die computergestützte Simulation von elektronischen Strukturen, IR-Signalen und Raman-Signalen von Bedeutung für die Entwicklung des gegenwärtigen Wissensstandes über getragene Katalysatoren gewesen. Insbesondere die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat zu bedeutenden Erkenntnissen über die Systeme Vanadiumoxid/SiO₂, Vanadiumoxid/TiO₂ bzw. Vanadiumoxid/Al₂O₃ geführt. Avdeev und Zhidomirov^[27] stellten auf der Grundlage einer modifizierten Kohn-Sham- Dichtefunktionalgleichung eine Strukturbestimmung der Vanadiumoxid-Spezies auf einem SiO₂-Träger an und konnten zeigen, dass die Dioxovanadium-Gruppen der Form O=V=O thermodynamisch nicht stabil sind. Stattdessen bilden sich vorzugsweise dimere Spezies der Form O=V-O-V=O aus.^[27] Diese

Erkenntnis führte zu zwei äußerst bedeutenden Ergebnissen: Zum einen findet beim Übergang von der monomeren zur dimeren Spezies eine Aufspaltung der Vanadyl-Streckschwingung in zwei Komponenten statt. Zum anderen ist das Aufspalten dieser Schwingung sowohl von der Stärke der Anbindung an das Trägermaterial wie auch vom Phasenunterschied der schwingenden Bindungen abhängig. Des Weiteren konnten Avdeev und Zhidomirov zeigen, dass eine Interaktion zwischen dem Träger ($\text{SiO}_2, \text{TiO}_2$) und der Oberflächenspezies (V_2O_5), die von den Autoren als dispers angenommen wird, stattfindet, die eine Bande im Bereich um 950 cm^{-1} generiert. Diese Bande wurde einer symmetrischen *interphase*-Si-O-V-Schwingung zugeordnet, deren Lage sich für dimere Strukturen um bis zu 60 cm^{-1} unterscheiden kann.^[27] Magg et al.^[28] haben basierend auf DFT-Rechnungen den Einfluss des Trägermaterials ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) auf die Lage der Schwingungsbanden der Vanadiumoxid-Spezies berechnet. Als Grundlage für die Berechnungen der Modelle für das Siliziumoxid getragene Vanadiumoxid wurde ein kubisches POSS-Molekül (**polyhedral oligomeric silsesquioxane**) mit der Summenformel $\text{V}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{23}\text{H}_{12}$ entwickelt. Für die Aluminiumoxid getragenen Vanadiumoxid-Spezies wurden zwei Modelle entworfen, die sich in ihrer Kristallstruktur unterscheiden: $\text{VAl}_7\text{O}_{12}$ und $\text{VAl}_7\text{O}_{12} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Anbindung an das Trägermaterial komplexe Effekte verursacht. Ähnlich wie in den Arbeiten von Avdeev und Zhidomirov^[27], wurde in der Studie von Magg et al.^[28] gezeigt, dass eine Aufspaltung der Vanadyl-Streckschwingungen auftreten kann, bei der die phasengleiche gegenüber der phasenverschobenen Vanadyl-Streckschwingung blauverschoben ist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den Si-O-V-Streckschwingungen beobachtet. Aus den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen wurde geschlossen, dass die eindeutige Unterscheidung zwischen monomeren und dimeren Spezies aufgrund der auftretenden Überlappungen der einzelnen Raman-Moden im Spektralbereich $900\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ nicht eindeutig möglich ist.^[28] Ähnliches gilt für die Betrachtung der Vanadiumoxid-Spezies auf einem Al_2O_3 -Träger. Basierend auf dem Vergleich experimenteller Raman-Daten (Beladungsdichte der untersuchten Systeme: $1,2 \text{ Vnm}^{-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $0,03 \text{ Vnm}^{-2}/\text{MCM-41}$) und DFT-Rechnungen ergab, dass keine eindeutige Aussage über die Oligomerisierung der Oberflächenspezies getroffen werden kann.^[28] Zwar liegen zahlreiche DFT-Studien vor, doch haben bisher nur Moisii et al.^[29] eine Normalmoden-Analyse einer pseudosymmetrischen $\text{O}=\text{V}(\text{O}-\text{Si})_3$ durchgeführt und Ergebnisse mit denen experimenteller UV-Raman-Messungen (257 nm , 351 nm) an Xerogel-getragenen Vanadiumoxid verglichen.^[29] Aus den Simulationen des pseudosymmetrischen, 8-atomigen Modells wurden neue Erkenntnisse hinsichtlich der Schwingungseigenschaften gewonnen. Es wurde angenommen, dass die bindenden Siliziumatome bereits eine ausreichende Anbindung an einen Modellträger darstellen. Durch gezielte Variation der bindenden Kraftkonstante $f(\text{Si}-\text{O})$ wurde gezeigt, dass Raman-Banden mit steigender Adaptierung der Siliziuma-

tome an die O=V-O₃-Gruppe ihre Position verändern. Ein weiterer wichtiger Aspekt war die Erkenntnis, dass Schwingungen nicht als isoliert und auf die beteiligten Bindungspartner beschränkt sind. Kraftkonstanten mehrerer Bindungen können anteilig an einer Schwingung beteiligt sein. Hierbei wird die Schwingungscharakteristik durch die am stärksten beteiligte Bindung definiert. In dieser Arbeit von Moissii et al. wurde erstmals die terminale Vanadyl-Schwingung dem Signal bei 923 cm⁻¹, die *out of phase*-Si-O-V-Schwingung dem Signal bei 1064 cm⁻¹ sowie die *in phase*-Si-O-V-Schwingung dem Signal bei 1033 cm⁻¹ zugeordnet.

Die theoretischen Untersuchungen an Titanoxid-Systemen beschränken sich auf DFT-Berechnungen, mit denen zum einen die Struktur der Titanoxid-Spezies, zum anderen deren katalytische Eigenschaften analysiert werden. Die in der Literatur untersuchten Modelle sind in Abbildung 1.5 dargestellt und repräsentieren sowohl getragene Oberflächenstrukturen (II, III, IV) als auch Volumenstrukturen (I). Ricchiardi et al.^[30] haben anhand eines TS-1-Systems (Struktur I aus Abbildung 1.5) das Vibrationsspektrum der Titanoxid-Spezies berechnet. Hierfür wurde ein Clustermodell entwickelt, in dem das tetraedrisch koordinierte Titanatom mit vier SiO₄-Liganden versehen wurde. Zum einen konnte gezeigt werden, dass es eine Kopplung zwischen dem SiO₄-Träger und dem in das Trägermaterial eingebauten Titan-Atom gibt. Zum anderen erwies sich, dass sich die korrespondierenden Vibrationsschwingungen beim Ausbilden von Ti-OH-Bindungen zu höheren Energien verschieben (Blauverschiebung innerhalb des Vibrationsspektrums). Diese beiden Erkenntnisse werden in den hier durchgeführten Simulationen von zentraler Rolle sein.

Eine weitere wichtige Erkenntnis auf Basis von DFT-Rechnungen wurde von Guo et al.^[21] in Kombination mit experimentellen NEXAFS-Daten erörtert. Auf Basis verschiedener Titanoxid/SiO₂-Modelle wurden NEXAFS-Spektren simuliert. Innerhalb der Modelle wurde zum einen die Anbindung an das Trägermaterial variiert, zum anderen wurde in einigen der Modelle eine Titanylbindung (Ti=O) implementiert. Eine zentrale Erkenntnis dieser Untersuchung war, dass es für Beladungsdichten bis 13 wt-% keine Indizien für das Ausbilden einer Titanylbindung gibt und die Oberflächenspezies ausschließlich Hydroxyl-Gruppen besitzt.^[21] Weiterhin konnten aus den NEXAFS-Daten und den Simulationen keine Anzeichen für die alleinige Existenz einer isolierten monomeren Titanoxid-Spezies gefunden werden.

2 Charakterisierungsmethoden und Grundlagen

2.1 Raman-Streuung

Die Entwicklung der Raman-Spektroskopie geht auf den von C. V. Raman erstmals experimentell durchgeführten inelastischen Streuprozess zurück, der durch die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung mit Materie entsteht. Für die Entdeckung dieses Streuprozesses erhielt Raman im Jahr 1930 den Nobelpreis für Physik. Seit dieser Entdeckung hat sich die Raman-Spektroskopie stetig weiterentwickelt und spätestens mit der Erfindung des Lasers in den 1950er Jahren einen wichtigen Platz in der Molekülspektroskopie eingenommen. Interagiert elektromagnetische Strahlung mit Materie, können folgende physikalische Streuprozesse stattfinden:

- Rayleigh-Streuung
- Stokes-Raman-Streuung
- Anti-Stokes-Raman-Streuung

Der Energiebetrag der Photonen ist allgemein durch $E = h \cdot \nu$ gegeben und kann mit Materie wechselwirken, sodass es zu einem Übergang von einem energetischen Grundzustand in einen energetisch angeregten Zustand kommen kann. Beim erneuten Übergang in einen Grundzustand können Photonen mit einem Energiebetrag emittiert werden, der der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand entspricht. Die in Abbildung 2.1 dargestellten Energieübergänge beschreiben die grundlegenden Prozesse, die hierbei auftreten können. Ist der Energiebetrag des emittierten Photons gleich dem Energiebetrag des einfallenden Lichts, liegt ein Rayleigh-Streuprozess vor. Ist die Energie des emittierten Photons ungleich der des einfallenden Photons, spricht man von einem Raman-Streuprozess, wobei zwischen einem Stokes- und einem Anti-Stokes-Prozess unterschieden wird. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, ist dafür die Lage des finalen Energiezustands relativ zum initialen Energiezustand entscheidend.

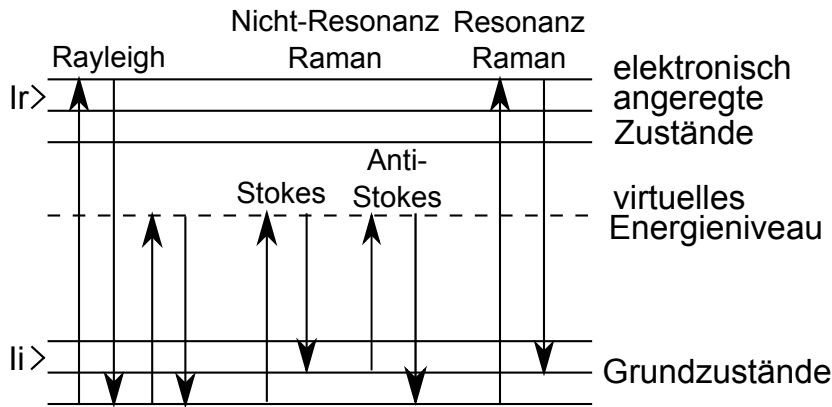


Abbildung 2.1.: Energieübergänge bei der Rayleigh- bzw. Raman-Streuung. Anmerkung: Die Abstände der elektronischen Grundzustände und der elektronisch angeregten Zustände sind nicht maßstabsgetreu.

Anders als bei der IR-Spektroskopie, bei der die Änderung des Dipolmoments ein Auswahlkriterium für die IR-Aktivität des Materials ist, ist bei der Raman-Spektroskopie eine Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung notwendig. Ein durch ein äußeres elektrisches Feld induziertes Dipolmoment wird ausgedrückt durch einen Zusammenhang nach^[31]

$$\vec{p}^{(1)} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2.1)$$

mit

\vec{E} = Vektor des äußeren elektrischen Feldes

α = Polarisierbarkeitstensor

Bei dem Ausdruck für die Polarisierbarkeit, α , handelt es sich um einen Tensor, der die Polarisierbarkeiten der einzelnen Raumkomponenten beinhaltet. Werden sowohl die Rotationen als auch die Translationsbewegungen der Moleküle außer Acht gelassen, kann der Tensor über eine Taylor-Reihenentwicklung ausgedrückt werden.

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l \dots \quad (2.2)$$

In Gleichung (2.2) werden die Normalkoordinaten der Molekülvibrationen durch Q_k , Q_l ausgedrückt, mit denen die Normalmoden der reinen Molekülschwingungen ω_k , ω_l für den Gleichgewichtszustand berechnet werden können. Für die Annahme des

harmonischen Oszillators sind nur die beiden ersten Terme aus Gleichung (2.2) von Bedeutung. Somit ergibt sich für Gleichung (2.2) folgende vereinfachte Form:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_k = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + (\alpha'_{\rho\sigma})_k Q_k \quad (2.3)$$

Bei Betrachtung der Raman-Schwingungen eines mehratomigen Moleküls wird deutlich, dass der Ausdruck für die Polarisierbarkeit deutlich umfangreicher wird als bei der Annahme eines zweiatomigen harmonischen Oszillators. Dies hat zur Folge, dass die charakteristischen Raman-Banden über ein weitaus komplexeres Feder-Masse-System beschrieben werden müssen und die Normalmoden der Schwingungen miteinander gekoppelt sind. Ein Spezialfall der Raman-Streuung tritt dann auf, wenn die Anregung durch den Laser nahe der elektronischen Übergänge der Probe erfolgt. Aus quantenmechanischer Sicht kann die Übergangspolarisierbarkeit über folgenden Zusammenhang ausgedrückt werden:^[32]

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i,f} \left\{ \frac{\langle f | \hat{p}_\rho | r \rangle \cdot \langle r | \hat{p}_\sigma | i \rangle}{\omega_{ri} - \omega_1 - i\Gamma} + \frac{\langle f | \hat{p}_\sigma | r \rangle \cdot \langle r | \hat{p}_\rho | i \rangle}{\omega_{ri} + \omega_1 + i\Gamma} \right\} \quad (2.4)$$

Der Ausdruck für die Übergangspolarisierbarkeit kann folgendermaßen beschrieben werden: In den Zählern der Summanden werden alle möglichen energetischen Übergänge zwischen Anfangszustand i und Endzustand f summiert, wohingegen in den Nennern der Summanden maßgeblich die Informationen über die Verweilzeit der angeregten Zustände enthalten sind. Im nichtresonanten Fall wird der Ausdruck der Übergangspolarisierbarkeit durch die Zähler der Summanden bestimmt, da die Anzahl der möglichen Übergänge sehr hoch ist. Unter Resonanzbedingungen verkleinert sich der Nenner aufgrund der energetischen Nähe der Anregungswellenlänge ω_1 zur energetischen Übergangsenergie ω_{ri} sehr stark und die Übergangspolarisierbarkeit wird dann maßgeblich durch den Nenner bestimmt. Dieser Zusammenhang ist bedeutend für das Verständnis der resonanten Raman-Spektroskopie und wird im Verlauf der Untersuchungen für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse von Bedeutung sein.

2.2 Spezifische Oberfläche und Porenvolumen

2.2.1 Stickstoff-Adsorption/-Desorption

Eine Standardmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie des Porenvolumens stellt die Adsorption und Desorption von Stickstoff bei 77 K dar. Das Sorptionsverhalten der Poren hängt stark von der Porengröße ab. Daher werden Poren nach der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) vereinfachend als Zylinder betrachtet und abhängig von ihrem inneren Porendurchmesser in drei unterschiedliche Größenklassen eingeteilt.^[33]

- Mikroporen: Innerer Porendurchmesser ≤ 2 nm
- Mesoporen : Innerer Porendurchmesser $2 \text{ nm} \leq x \leq 50$ nm
- Makroporen: Innerer Durchmesser ≥ 50 nm

Ein weiterer zentraler Aspekt bei der Charakterisierung sowohl der spezifischen Oberfläche als auch der Porosität ist die Interaktion des Absorbenten mit der Porenwand und der Absorbenten untereinander sowie das Auftreten von Kapilarkräften. Die IUPAC unterscheidet sechs Klassen von Adsorptionsisothermen, mit denen die Porengröße sowie das Interaktionsverhalten der Absorbanten vollständig beschrieben werden kann.^[33]

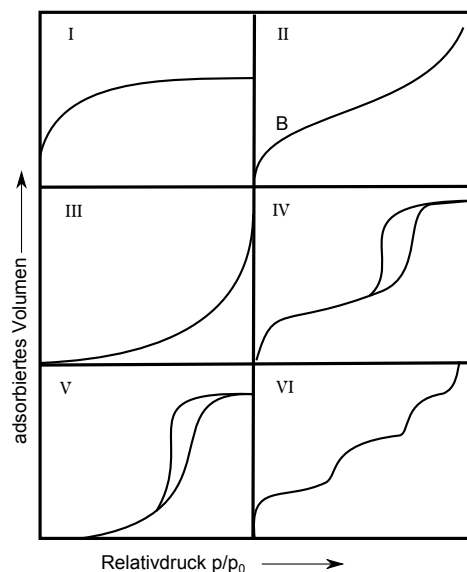


Abbildung 2.2.: IUPAC Klassifizierung von Adsorptionsisothermen^[33]

Isotherme Typ I: Das asymptotische Verhalten der Isothermen des Typs I mit einem Maximalwert von $P/P_0 \rightarrow 1$ ist charakteristisch für Mikroporen. Die Chemisorption der Adsorbanten wird durch die Belegung der Oberflächenplätze limitiert. Im Fall der Physisorption ist aufgrund des hohen Adsorptionspotentials und des geringen Porendurchmessers das Porenvolumen der limitierende Faktor. In beiden Fällen wird ein asymptotisches Verhalten bei geringen Relativdrücken beobachtet.^[33]

Isotherme Typ II: Der Verlauf der Isothermen des Typs II charakterisiert nichtporöse bzw. makroporöse Materialien, bei denen ein unbeschränktes Monolagen-/Mehrlagenwachstum zu erkennen ist. Der Wendepunkt der Kurve, in Abbildung 2.2 als Punkt B gekennzeichnet, beschreibt den Übergang von einem Monolagenwachstum zu einem Multilayerwachstum.^[33]

Isotherme Typ III: Isotherme des Typs III zeichnen sich durch eine nach oben gewölbte Kurve aus, bei der die Wechselwirkung zwischen Adsorbant und Adsorbenten nur sehr gering ausgeprägt ist und die Adsorbat-Adsorbatwechselwirkung der dominierende Faktor ist.^[33]

Isotherme Typ IV: Isotherme des Typs IV werden durch die Porenkondensation bei mesoporösen Materialien verursacht. Charakteristisch für Isotherme des Typs IV ist die Hysteresekurve, die die Adsorption bzw. Desorption in den Poren widerspiegelt. Ähnlich wie bei Isothermen des Typs II indiziert der Wendepunkt der Isotherme den Übergang von der Monolagenadsorption zur Mehrlagenadsorption. Ein vollständiges Füllen der Poren geht mit einem starken Anstieg des Relativdrucks P/P_0 in Abhängigkeit des adsorbierten Volumens einher.^[33]

Isotherme Typ V: Isotherme des Typs V zeigen sowohl einen stetigen Druckanstieg als auch eine Hysterese. Diese Isotherme ist vergleichbar mit der des Typs III, bei der die Adsorbat-Adsorbatwechselwirkung determinierend ist, unterscheidet sich von der Typ-III-Isotherme jedoch dadurch, dass ebenfalls das Füllen von Poren nachgewiesen werden kann.^[33]

Isotherme Typ VI: Isotherme des Typs VI beschreiben den Spezialfall, dass ein Mehrlagenwachstum an der Oberfläche einer nichtporösen Oberfläche auftritt. Dabei resultiert jedes Plateau aus der Adsorption einer neuen Lage.^[33]

2.2.2 Spezifische Oberfläche

Die Grundlage für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche eines mesoporösen Materials bildet das Monolagenwachstum des Adsorbaten auf der Porenoberfläche. Aus physikalischer Sicht weist eine reale Oberfläche neben Fremdatomen auch Ecken und Kanten auf, die dazu führen, dass die energetischen Potentiale auf der Oberfläche der Pore nicht homogen sind. Dies hat zur Folge, dass energetisch favorisierte Oberflächenplätze

(z. B. am Schnittpunkt zweier Ebenen bzw. in der Nähe eines Heteroatoms) schneller und stabiler besetzt werden als Plätze höherer potentieller Energie. Die Adsorption von Atomen an einer Oberfläche muss im Allgemeinen als dynamisches System betrachtet werden, bei dem das energetische Potential der Oberfläche die Verweildauer der Atome an der Oberfläche beeinflusst. Mit ansteigendem Relativdruck des Adsorbenten steigt dementsprechend die Anzahl der auf die Oberfläche treffenden Atome und die Oberfläche wird zunehmend bedeckt. Nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET) befinden sich alle Atome, die nicht einer Monolage angehören, sondern eine Lage höherer Ordnung bilden, im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase und werden daher in ihrem Modell nicht berücksichtigt. Unter dieser Annahme ist es möglich, diese dynamische Monolagenadsorption mathematisch wie folgt zu beschreiben:^[33]

$$\frac{1}{W_{P/P_0-1}} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.5)$$

mit

W = Gewicht der adsorbierten Atome beim Relativdruck P/P_0

W_m = Gewicht der adsorbierten Atome einer Monolage

C = BET-Konstante

Ein Auftragen der Gleichung in der Form $\frac{1}{W[P/P_0-1]}$ gegen $\frac{P}{P_0}$ ergibt einen linearen Zusammenhang, aus dem W_m sowie C berechnet werden können. Für die spezifische Oberfläche des Materials gilt weiterhin folgender Zusammenhang:^[33]

$$S_t = \frac{W_m \bar{N} A_x}{\bar{M}} \quad (2.6)$$

mit

A_x = Querschnittsfläche der adsorbierenden Atome; $N_2 = 13,5 \text{ }^2$ ^[33]

\bar{N} = Avogadrokonstante

\bar{M} = Molmasse der adsorbierten Spezies

S_t = spezifische Oberfläche des Materials

2.2.3 Porengrößenverteilung

Das Adsorptionsverhalten in Poren wird nicht ausschließlich über die Anziehungskräfte zwischen Adsorbaten und Adsorbent beschrieben, sondern ebenfalls über die Interaktionskräfte der Adsorbatmoleküle. Diese Interaktionskräfte verursachen das Mehrlagen-Wachstum an der Adsorbentenoberfläche, bei welchem es durch Desorption zur Ausbildung einer Hysterese in der Adsorptionsisotherme kommt. Das komplexe physikalische Verhalten beim Adsorbieren bzw. Desorbieren an die Porenwand konnte erst mit der Einführung der Nichtlinearen Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) plausibel erklärt werden, welche das Adsorptions- und Desorptionsverhalten in einem Mehrschichtmodell einer 3-dimensionalen Pore simuliert.

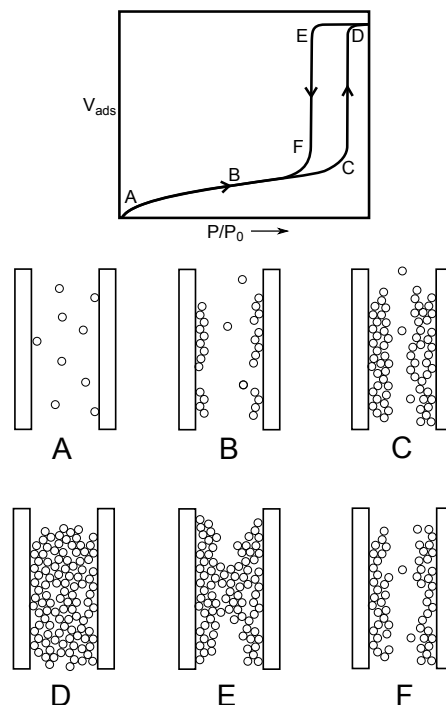


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung einer Multilayeradsorption, Porenkondensation und Hysterese einer zylindrischen Einzelpore^[33]

Das Adsorptionsverhalten in einer zylinderförmigen Pore und das damit verbundene Messsignal der Desorptionsisothermen sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Die das Adsorptionsverhalten wiedergebende Adsorptionsisotherme kann grundsätzlich in sechs Abschnitte unterteilt werden (A–F). Bei einem geringen Relativdruck (A) findet eine Monolagen-Adsorption statt, bis der Zustand erreicht ist, in dem sich eine Monolage komplett ausgebildet hat und ein Mehrlagen-Wachstum beginnt (B). Ist eine kritische Schichtdicke erreicht (C), findet keine Kondensation aufgrund von Interaktionskräften zwischen Adsorbat und Adsorbent mehr statt, sondern Kapillarkräfte dominieren den Adsorptionsprozess und verursachen ein weiteres Füllen der Pore von innen nach außen

(Übergangsbereich C–D). Das obere Plateau der Adsorptionsisotherme signalisiert eine vollständige Füllung der Pore. Die Desorption des Kondensats findet in einem geringeren Relativdruckbereich als die Adsorption statt, was sich durch das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Flüssigphase erklären lässt (E). Abschnitt (F) beschreibt die Desorption der Flüssigphase im reversiblen Bereich, in dem die Interaktionskräfte des Adsorbaten und des Adsorbenten dominieren. Physikalisch wird die Adsorption in einer Pore durch die Kelvingleichung in folgender Form beschrieben:^[33]

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma\bar{V}}{nRT} \quad (2.7)$$

Auf der Basis der physikalischen Modellvorstellung der Kondensation an einer Porenwand (hierbei stellt γ die Oberflächenspannung dar) entwickelten **Barnett, Joyner und Halenda** die nach ihnen benannte Methode (BJH) zur Bestimmung der Porengrößenverteilung. Die Methode berücksichtigt neben der Adsorption und Desorption des Adsorbats auch die Krümmung der Pore sowie das Auftreten von Kapillarkräften^[33] bei hohen Relativdrücken.

$$\Delta V_{liq} = \frac{\Delta V_{gas}}{22.4 \cdot 10^3} \cdot 34.6 \quad (2.8)$$

Aus der Berechnung des Volumens der Flüssigphase in der Pore nach Formel (2.8) kann aus der Verteilung der Volumina der mittlere Porendurchmesser abgeleitet werden.^[33]

2.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie ist eine wichtige Methode zur Aufklärung der elektronischen Struktur eines zu untersuchenden Stoffes. Neben der Transmission in einem Volumen sowie der Reflexion an optischen Grenzflächen besteht die Möglichkeit der Absorption von Licht in einem optischen Medium. Die physikalische Grundlage dieses Phänomens bildet das Lambert-Beer'sche Gesetz, welches das Absorptionsvermögen des zu untersuchenden Stoffes in Relation zu seiner Schichtdicke beschreibt.

$$I_D = I_0 \cdot e^{-\kappa \cdot d} \quad (2.9)$$

mit

I_D = Intensität des transmittierten Lichts

κ = Absorptionskoeffizient

d = Dicke der betrachteten Schicht

Die Absorption beschreibt die Anregung eines Elektrons zum Übergang von einem tieferen Energieniveau (HOMO) in ein höheres (LUMO), wobei die quantenmechanischen Auswahlregeln gelten und es somit erlaubte und verbotene Übergänge gemäß dem Spin-, Überlappings- und dem Symmetrieverbot gibt. Hierbei besagt das Spinverbot, dass sich der Gesamtelektronenspin eines Moleküls beim Übergang nicht ändern darf. Das Überlappingsverbot beschreibt, dass nur elektronische Übergänge zwischen Orbitalen stattfinden können, wenn diese sich überlappen. Das Symmetrieverbot besagt hierbei, dass Elektronenübergänge von Orbitalen gleicher Parität verboten sind. Die hier beschriebenen elektronischen Übergänge finden meist im UV-Bereich des Lichtspektrums statt. Ein weiterer wichtiger Gegenstand der Absorptionsspektroskopie sind sogenannte *Charge-Transfer*-Übergänge (CT). Diese Übergänge finden häufig in organischen Molekülen, aber auch in Übergangsmetallkomplexen statt. Der Indikator dafür, dass diese Übergänge auftreten, ist die Existenz von Elektronendonatorzentren sowie Elektronenakzeptorzentren. Weiterhin können in den Absorptionsspektren der Proben sogenannte d-d-Übergänge nachgewiesen werden. Bei diesen Übergängen findet ein Valenzelektronentransfer zwischen zwei energetisch unterschiedlichen d-Orbitalen eines Atoms statt, bei dem das Valenzelektron von dem energetisch niedrigeren d-Orbital in das energetisch höhere d-Orbital angehoben wird. Diese Übergänge sind im Vergleich zu den CT-Übergängen energetisch niedriger und liegen im visuellen Bereich des Absorptionsspektrums. Die in dieser Arbeit betrachteten Materialien ermöglichen einen sogenannten Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT), bei dem die Elektronen von einem ligandenartigen Teil des Moleküls in den metallartigen Teil des Moleküls transferiert werden. Diese LMCT-Übergänge können wichtige Informationen über die Symmetrie (tetraedisch, oktaedrisch) und über den Polymerisationsgrad (Monomer, Oligomer) bereitstellen. Diese können somit bedeutende Hinweise auf die Struktur der Oberflächenspezies geben.

2.4 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR) ist ein Teilgebiet der Absorptionsspektroskopie, in dem mit Hilfe von Infrarotlicht (800 nm–1 mm) sowohl Schwingungs- als auch Rotationsübergänge induziert werden. Aus den möglichen Schwingungsmoden eines N-atomigen Moleküls können die Schwingungsfreiheitsgrade eines nichtlinearen N-atomigen Moleküls über

$f_{vib} = 3N - 6$ berechnet werden. Hierbei beschreibt f_{vib} die innere Bewegung einer Oszillation um die Gleichgewichtslage, deren potentielle Energie mit Hilfe von Gleichung (2.18) aus Kapitel 2.5 als eine Taylor-Reihenentwicklung um den Nullpunkt beschrieben werden kann. Anders als bei den Raman-aktiven Moden, bei denen sich die Polarisierbarkeit während einer Schwingung ändern muss, liegen bei Schwingungen, während derer sich das Dipolmoment ändert, Infrarot-aktive Moden vor. Abbildung 2.4 veranschaulicht die Normalschwingungen des H_2O -Moleküls sowie die Bedingungen für die Infrarotaktivität einer Schwingung, denn für alle drei Moden gilt $\frac{\partial D_j}{\partial Q_i} \neq 0$. Sowohl die symmetrische Streckschwingung ν_1 , die Biegeschwingung ν_2 als auch die asymmetrische Streckschwingung ν_3 werden der Bedingung eines sich ändernden Dipolmoments gerecht und sind somit IR-aktiv. Die Absorptionsquerschnitte der drei Schwingungsmoden unterscheiden sich allerdings voneinander. Die symmetrische Streckschwingung ν_1 verursacht nur eine sehr schwache Änderung des Dipolmoments, wohingegen die Biegeschwingung ν_3 das Dipolmoment sehr stark ändert.

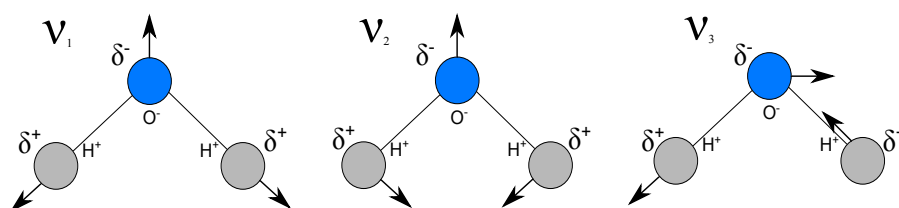


Abbildung 2.4.: Normalmoden des H_2O -Moleküls

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) ist eine Weiterentwicklung der anfänglich genutzten Gitterspektrographen, bei denen ein sequenzielles Durchstimmen des Spektrums über die einzelnen Messpunkte erfolgt. Diese Methode ist mit einem hohen Signalverlust verbunden, was lange Messzeiten zur Folge hat. Mit der Entwicklung des Fourier-Formalismus, welcher den direkten Zusammenhang zwischen kontinuierlichen, aperiodischen Signalen (Frequenzen des eingestrahnten, polychromatischen Lichts) und einem kontinuierlichem Spektrum (Interferenzspektrum) herstellt, ist es möglich, innerhalb einer Messung das gesamte Spektrum simultan aufzunehmen. Diese Methode führt zu einer erheblichen Zeitersparnis, da ein sequenzielles Durchstimmen des eingestrahnten IR-Spektrums nicht mehr notwendig ist.

Das zentrale Bauelement des FTIR-Spektrometers ist ein Michelson-Interferometer, in dem die Ausgangsintensität der polychromatischen Lichtquelle I_0 in zwei gleiche Teilbündel geteilt wird. Das am Detektor ohne Probe zusammengeführte Interferenzsignal lässt sich mathematisch ausdrücken durch

$$I_{\delta} = \text{Re} \int (1 + e^{i\omega\delta}) \tilde{I}(\omega) d\omega \quad (2.10)$$

Beim Einführen einer Probe in eines der beiden Teilbündel wird die Intensitätsverteilung aus Gl. (2.10) mit dem Absorptionsprofil der Probe multipliziert, wodurch aus $\tilde{I}(\omega) \rightarrow \tilde{S}(\omega)$ wird. Das ursprüngliche Intensitätsspektrum ergibt sich aus

$$I_{\delta} = \text{Re} \int (1 + e^{i\omega\delta}) \tilde{S}(\omega) d\omega \quad (2.11)$$

Es resultiert nun ein von der zeitlichen Verschiebung (Verschiebung des Spiegels im Michelson-Interferometer) abhängiges Messsignal, in dem sowohl die Informationen des Referenzsignals als auch die des Signals der Probe enthalten sind. Mit Hilfe einer mathematischen Dekonvolution ist es möglich, die Signale der Probe (\tilde{S}) von den konstanten Referenzsignalen (I_0) zu trennen und daraus das reine Absorptionsspektrum der Probe zu erhalten.

2.5 Normalmodenanalyse

Die theoretische Analyse von Molekülschwingungen begann mit der Pionierarbeit von Bright Wilson um 1955, welcher die mathematisch-physikalische Grundlage der in dieser Arbeit verwendeten Formeln schuf.^[34] Seine Entwicklung einer mathematischen Beschreibung von Molekülbewegungen, die durch äußere Kraftfelder zum Schwingen angeregt werden, verband erstmals das quantenmechanische Bild der Molekülspektroskopie mit der mathematischen Beschreibung im Sinne der klassischen Mechanik. Es ist seither möglich, experimentelle Messdaten in direkten Zusammenhang mit einem mathematisch-physikalischen System aus der klassischen Mechanik zu beschreiben. Die Grundlage der physikalisch-mathematischen Betrachtung einer Schwingung als Feder-Masse-System ist der harmonische Oszillator. Dieses oszillierende System lässt sich präzise mit den Grundlagen der Quantenmechanik, den Schrödinger-Gleichungen, vereinbaren und ist dennoch mathematisch diskret lösbar.

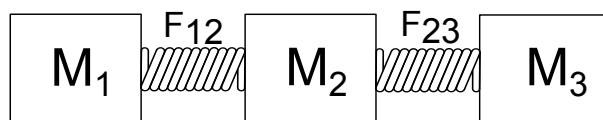


Abbildung 2.5.: Physikalische Darstellung (Feder/Masse) eines dreiatomigen Moleküls

Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, werden Schwingungen eines Moleküls als ein Feder-Masse System dargestellt, in dem die Atome des Moleküls als Punktmassen M_i über masselose Federn miteinander verbunden sind. Die Stärke der chemischen Bindung wird dabei über die Federkonstanten F_{ij} beschrieben. Die Bewegungen der Atome um deren Ruhepunkt lassen sich mit Hilfe einer klassischen Differentialgleichung der Form von Gl. (2.12) beschreiben, in der T der kinetischen Energie und V der potentiellen Energie entspricht.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \quad (2.12)$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichung zweiter Ordnung sind die Eigenwerte der Normalmoden, deren Superposition die experimentell messbaren Signale eines Spektrums darstellt. Würde die Bewegung des Moleküls im klassischen Sinne zugrunde gelegt, wäre die Lösung äußerst kompliziert, da die Eigenwerte der Differentialgleichung neben reinen Molekülschwingungen auch reine Molekülrotationen, reine Molekültranslationen sowie eine Mischung aus Rotationen und Vibrationen als auch aus Vibrationen und Translationen widerspiegeln. In der Vibrationsspektroskopie ist jedoch nur der Term, der die reinen Vibrationen des Moleküls beschreibt, von Interesse. Daher werden im folgenden Kapitel Ausdrücke für die kinetische Energie und potentielle Energie des Systems hergeleitet, die über die Relativbewegung der schwingenden Atome beschrieben werden. Die Grundlage für diese Form der Bewegungsgleichung sind interne Koordinaten, die nur die Auslenkung der Atome um den Ruhepunkt darstellen. Diese Betrachtung macht es möglich, reine Vibrationen des Moleküls in Abhängigkeit von internen Koordinaten zu beschreiben.

2.5.1 Ausdruck der kinetischen Energie T

Für nichtlineare Moleküle ist die Anzahl der inneren Koordinaten und somit die Anzahl der Normalmoden durch $3N-6$ gegeben. Mit diesen Koordinaten \mathbf{D}_i kann eine Matrix \mathbf{B} erstellt werden. Für die weitere mathematische Betrachtung ist es allerdings wichtig, diese Matrix so zu erweitern, dass sie quadratisch wird. Sie wird daher um 6 weiteren Koordinaten, \mathbf{D}_0 , erweitert, die die externen Koordinaten repräsentieren. Diese haben

die Eigenwerte 0 und somit eine Eigenfrequenz von ebenfalls 0 s^{-1} . Sie dienen lediglich als mathematisches Hilfsmittel, ohne eine physikalisch relevante Bedeutung zu haben. Somit ergibt sich für die Matrix, die sowohl die internen Koordinaten (D) als auch die kartesischen Koordinaten (X) in sich trägt:

$$\begin{pmatrix} D \\ D_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ B_0 \end{pmatrix} \cdot (X) \quad (2.13)$$

Für die kinetische Energie des Gesamtsystems kann nun folgender Ausdruck hergeleitet werden:

$$2\bar{T} = \dot{D}^T \dot{A}^T M A \dot{D} + \dot{D}^T \dot{A}^T M A_0 \dot{D}_0 + \dot{D}_0^T \dot{A}_0^T M A \dot{D} + \dot{D}_0^T \dot{A}_0^T M A_0 \dot{D}_0 \quad (2.14)$$

$$A = B^{-1}$$

M = Diagonalmatrix der Atommassen

In dieser Gleichung werden alle möglichen Schwingungen des Moleküls berücksichtigt, es ist jedoch nur der erste Term für die Vibrationsspektroskopie relevant, da dieser die reinen Vibrationen des Moleküls beschreibt. Daher kann der Ausdruck für die kinetische Energie wie folgt vereinfacht werden:

$$2\bar{T} = \dot{D}^T \dot{A}^T M A \dot{D} \quad (2.15)$$

In einem weiteren Schritt ist es nun möglich, einen Ausdruck für die kinetische Energie nur in Abhängigkeit der internen Koordinaten und der im Molekül vorhandenen Massen herzuleiten. Die dazugehörige Matrix \mathbf{G} wird als Wilson- \mathbf{G} -Matrix bezeichnet.

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T \quad (2.16)$$

In dieser Gleichung stellt die Matrix \mathbf{M} eine Diagonalmatrix dar, in der sich die Massen der im Molekül befindlichen Atome befinden, wohingegen die Matrix \mathbf{B} die inneren

Koordinaten der Punktmassen enthält. Hieraus kann der Ausdruck für die kinetische Energie in Abhängigkeit der inneren Koordinaten hergeleitet werden:

$$2T = \dot{\mathbf{D}}^T \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{D}} \quad (2.17)$$

2.5.2 Ausdruck der potentiellen Energie V

Die potentielle Energie eines schwingenden Moleküls ist eine Funktion der inneren Koordinaten und kann daher als eine Taylor-Reihenentwicklung dargestellt werden, in der Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden können. Voraussetzung hierfür ist, dass bei einem schwingenden Molekül lediglich sehr geringe Auslenkungen auftreten.

$$\begin{aligned} V(D_1, D_2, D_3, \dots) = & V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial D_1} \right)_0 D_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial D_2} \right)_0 D_2 + \dots + \\ & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1^2} \right)_0 D_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2^2} \right)_0 D_2^2 + \dots + \\ & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1 D_2} \right)_0 D_1 D_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2 D_3} \right)_0 D_2 D_3 + \dots \end{aligned} \quad (2.18)$$

mit

$$F_{11} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1^2} \right)_0, \quad F_{12} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_1 D_2} \right)_0, \quad F_{22} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2^2} \right)_0, \quad F_{23} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial D_2 D_3} \right)_0 \quad (2.19)$$

F_{ij} stellen dabei die Ausdrücke für die Kraftkonstanten der chemischen Bindungen dar. Durch diese wird das physikalisch-mathematische System mit dem Realsystem, den chemischen Bindungen, verknüpft. Diese Ausdrücke lassen sich in eine Matrix \mathbf{F} zusammenfassen. Auf der Diagonalen der Matrix befinden sich dabei die Bindungskraftkonstanten, wohingegen sich auf den Positionen oberhalb und unterhalb der Hauptdiagonalen die Winkel- und Interaktionskraftkonstanten befinden.

Auf dieser Grundlage lässt sich die Gleichung für die potentielle Energie wie folgt ausdrücken:

$$2V = D^T F D \quad (2.20)$$

2.6 Validierung der Modelle für die Oberflächenspezies

Neben experimentellen Untersuchungen der Raman-Moden der Oberflächenspezies auf einem Modellträgersystem wird in diesem Kapitel der theoretische Ansatz für die Normalkoordinatenanalyse auf Basis der Wilson-**G**-Matrix erläutert. Die theoretischen Berechnungen werden die Interpretation der experimentellen Daten unterstützen und insbesondere Aufschluss über den Einfluss geometrischer Modellparameter, den Einfluss des Trägersystems auf die Raman-Moden sowie die korrekte Zuordnung des Charakters der Raman-Moden geben. Zu Beginn der Berechnungen müssen das Simulationsschema an sich, aber auch die Geometrie des Modells verifiziert werden. Des Weiteren müssen Startparameter für die Kraftkonstanten der Bindungspartner im Modell gefunden werden, um eine möglichst realistische Oberflächenspezies simulieren zu können.

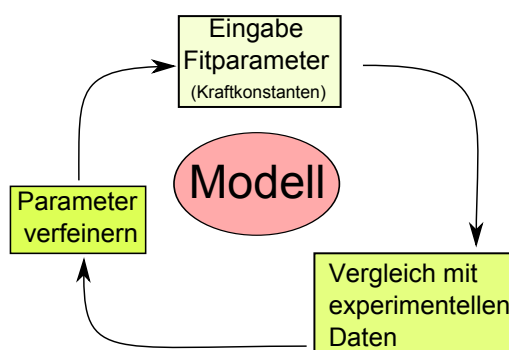


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung einer Systemverfeinerung

Abbildung 2.6 stellt das Schema eines Simulationsprozesses dar, der in drei iterative Schritte unterteilt ist. Aus physikalischer Sicht kann jedes Molekül (Oberflächenspezies, Trägermaterial) als Feder-Masse-System betrachtet werden, in dem die Masse der reduzierten Masse der im Molekül verbundenen Atome und die Kraftkonstante der Bindungsstärke dieser Atome entspricht. In einem ersten Schritt der Simulation werden Startparameter für die Kraftkonstanten der Bindungen eingesetzt. Zur Berechnung der Kraftkonstanten wird das Modell auf der Grundlage von Literaturdaten^{[35] [36] [37]} konstruiert, verfeinert und ausgewertet. Die auf dieser Basis berechneten Raman-Frequenzen

werden als Ausgabeparameter dargestellt und in einem zweiten Schritt mit den Literaturdaten der Ausgabeparameter verglichen. Basierend auf den Abweichungen der berechneten Daten von den Literaturdaten, werden in einem dritten Schritt die Eingabeparameter über die Methode der *kleinsten Quadrate* verfeinert; die Simulation beginnt nun einen neuen Iterationsdurchlauf, bis die Abweichung der berechneten Werte innerhalb des Konfidenzbereichs der Literaturwerte liegt.

2.6.1 Vanadium(V)-Oxidtrichlorid

Vanadiumoxidtrichlorid (OVCl_3) wurde aufgrund seiner der Oberflächenspezies ähnlichen Struktur und Bindungskonfigurationen sowie der in der Literatur bekannten Raman-Frequenzen als Referenzmodell für die Oxovanadiumspezies gewählt. Abbildung 2.7 stellt das Modell der Simulation des Vanadiumoxidtrichlorids dar.

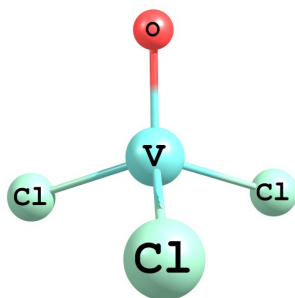


Abbildung 2.7.: Atommodell des Vanadiumoxid(V)trichlorid-Moleküls

Tabelle 2.1 gibt verfeinerte Kraftkonstanten des simulierten Modells sowie aus der Literatur wieder. Neben den Bindungskraftkonstanten (zentrales Kraftfeld) wurden Winkelkraftkonstanten sowie Interaktionskraftkonstanten (nichtdiagonales Kraftfeld) nichtbindender Nachbaratome hinzugefügt. Alle Modelle berechnen die Kraftkonstante der Vanadylbindung im Bereich um $7,5 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, weil so ein physikalisch konsistentes Ergebnis für eine Doppelbindung mit ionischem Charakter erzielt wird.^[37] Dagegen liegt die Einfachbindung zwischen dem Vanadium und dem Chlor im deutlich niedrigeren Bereich um $3 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$.

Tabelle 2.1.: Normalmoden des $\text{O}=\text{V}(\text{Cl})_3$ -Modells. Einheiten in cm^{-1}

	A_1	E	A_1	E	A_1	E
Experiment	1042	409,5	163	503	248	124,5
So ^[37]	1042,3	409,4	162,9	502,9	247,9	124,4
Moisii ^[29]	1032					
eigenes Modell	1037,5	408	-	532,1	-	

Tabelle 2.2.: Kraftkonstanten des $\text{O}=\text{V}(-\text{Cl})_3$ -Modells. Einheiten in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$

	$f(\text{V}=\text{O})$	$f(\text{V}-\text{Cl})$	$f(\angle \text{Cl}-\text{V}=\text{O})$	$f(\angle \text{Cl}-\text{V}-\text{Cl})$	$f(\text{V}=\text{O}, \text{V}-\text{Cl})$	$f(\text{V}-\text{Cl}, \text{V}-\text{Cl})$
So ^[37]	7,417	2,515	0,037	0,075	0,852	0,04
Moisii ^[29]	7,581	2,685	0,127	0,058	0,003	0,091
eigenes Modell	7,625	3,042	-	-	-	-

Tabelle 2.1 und 2.2 stellen die experimentell bestimmten sowie die durch Simulation ermittelten Ramanfrequenzen des OVCl_3 -Moleküls dar. Durch Vergleich der Ergebnisse der Analyse des zentralen Kraftfeldes mit denen, mit einem um die Winkel- und Interaktionskraftkonstanten erweiterten Kraftfeld, kann der Einfluss dieser Kraftkonstanten abgeschätzt werden. Bei kleinen, symmetrischen Molekülen sind Winkel- und Interaktionskraftkonstanten bedeutende Faktoren für die repräsentative Simulation der Raman-Moden. Mit steigender Komplexität, insbesondere bei nichtsymmetrischen Molekülen, verlieren diese Kraftkonstanten an Bedeutung und können im Verlauf der Berechnungen unberücksichtigt bleiben, ohne dabei signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse der Raman-Frequenzen zu nehmen.

2.6.2 Mono-oxo-Vanadiumspezies

In einem zweiten Validierungsmodell wurde eine isolierte Mono-oxo-Vanadium-Spezies, $\text{OV}(\text{O}-\text{Si})_3$, so simuliert, wie sie in der Literatur beschrieben wird ^[29] ^[38]. Abbildung 2.8 stellt die Oberflächenspezies sowie deren geometrische Parameter dar. Hierbei wurde die Anbindung an das Trägermaterial vernachlässigt, damit die Vergleichbarkeit der simulierten Daten mit den Literaturdaten ^[38] ^[29] gewährleistet ist. Neben den Bindungskraftkonstanten und den Winkelkraftkonstanten wurden Interaktionskraftkonstanten eingefügt, die den Einfluss von nichtbindenden Nachbaratomen widerspiegeln.

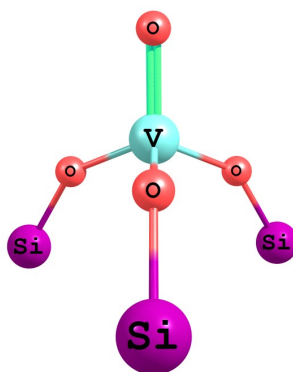


Abbildung 2.8.: Atommodell des Moleküls $\text{OV}(-\text{O}-\text{Si})_3$

In Tabelle 2.3 werden die Ergebnisse der Simulationen aus Moisii et al.^[29] und des hier verwendeten Modells wiedergegeben. Die Raman-Frequenzen wurden auf Grundlage der in Tabelle 2.4 dargestellten Kraftkonstanten berechnet.

Tabelle 2.3.: Raman-Moden des O=V-(O-Si)₃-Modells. Einheiten in cm⁻¹

	E	A ₁	A ₁
Moisii ^[29]	1064	1033	923
eigenes Modell	1060,3	1034,9	930,3
eigenes Modell, verfeinert	1060	1035	929

Tabelle 2.4.: Werte der Kraftkonstanten des Modells. Einheiten in mdynÅ⁻¹

	f(V=O)	f(V-Cl)	f(Si-O)	
Moisii ^[29]	5,74	5,2	3,84	
Modell	6,36	5,19	4,12	
eigenes Modell, verfeinert	6,36	5,19	4,12	
	f(∠Cl-V=O)	f(∠Cl-V-Cl)	f(V=O,V-Cl)	f(V-Cl,V-Cl)
Moisii ^[29]	k.A	k.A.	0,3	0,144
Modell	0,73	0,99	0	0
eigenes Modell, verfeinert	-0,44	-0,34	0,02	0,07

Beim Vergleich insbesondere der Bindungskraftkonstanten der Oxo-Vanadiumspezies mit denen des Vanadiumoxidtrichlorids aus Abschnitt 2.6.1 wird deutlich, dass die Werte der Kraftkonstanten wesentlich voneinander abweichen. Wie sich in den nächsten Kapiteln zeigen wird, hat eine Abweichung in dieser Größenordnung signifikanten Einfluss auf die Schwingungseigenschaften des Modells und muss daher in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der Vanadyl-Streckschwingung ausgewählt werden. Ebenfalls ist die Wahl der Winkelkraftkonstanten sowie der Interaktionskraftkonstanten von großer Bedeutung und kann insbesondere bei komplexen Modellen die Simulation stark beeinflussen. Es ist daher abzuwägen, ob die Einbindung von Winkelkraftkonstanten und Interaktionskraftkonstanten in zukünftige komplexe Modelle eine eindeutige Modellverfeinerung darstellt oder ob durch die Einbindung dieser Kraftkonstanten unabschätzbare Fehlerquellen implementiert werden. Das konstruierte Modell bewegt sich im Bereich der Literaturdaten und kann daher als Grundlage für weitere Berechnungen verwendet werden. Dennoch ist anzumerken, dass die Werte der Eingabeparameter in späteren Modellen von denen des Referenzmodells abweichen, insbesondere wenn

die Oberflächenspezies an einen SiO₂-Träger angeknüpft wird. Zwischen dem Si-O-Si-Bindungswinkel (145°) im POSS-Modellträger und dem V-O-Si-Winkel (136°) der isolierten Mono-oxo-Vanadiumspezies nach Moisii et al.^[29] besteht eine nominelle Abweichung von 9°. Wie in Abbildung 2.9 erkennbar, hat diese Abweichung einen signifikanten Einfluss auf die Position der Normalmoden.

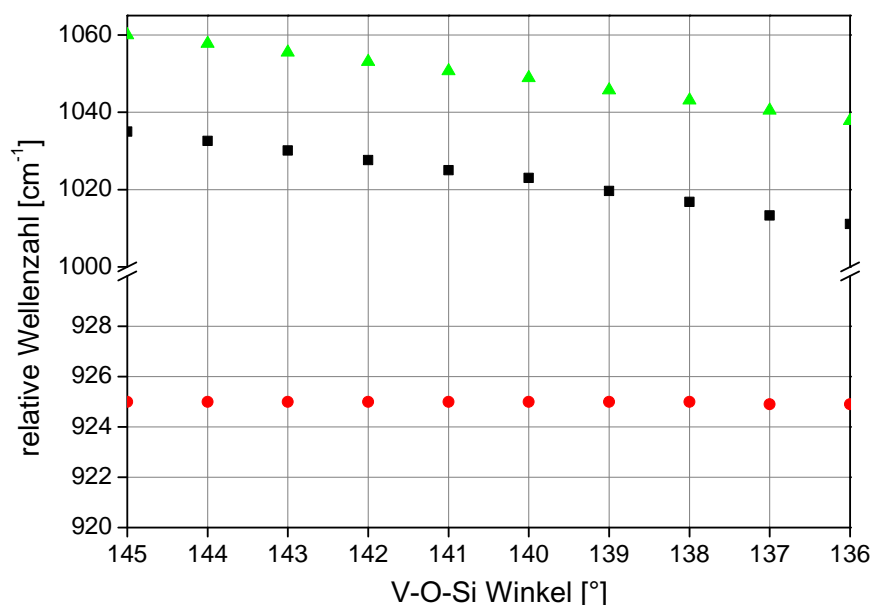


Abbildung 2.9.: Abhängigkeit der Normalmoden vom Si-O-V-Winkel

Aus Abbildung 2.9 ist eine deutliche Verschiebung der Normalmoden, insbesondere der Raman-Banden um 1060 cm⁻¹ und 1035 cm⁻¹ zu geringeren Wellenzahlen erkennbar, was ein Aufweichen der Bindung mit kleiner werdendem V-O-Si-Winkel signalisiert. Beide Banden verschieben sich beim Übergang von einer isolierten Mono-oxo-Vanadiumspezies (145°) zu einer adaptierten Oberflächenspezies (136°) um ca. 23 cm⁻¹. Diese Winkelabhängigkeit der Raman-Banden hat zur Folge, dass sich die Lage der Normalmoden der isolierten Mono-oxo-Vanadiumspezies bei einer Adaptierung an den SiO₂-Träger von 1060 cm⁻¹ nach 1037 cm⁻¹ verschiebt und dementsprechend zugeordnet werden muss. Die Normalmoden der isolierten Mono-oxo-Vanadiumspezies bei 1035 cm⁻¹ sind analog zu betrachten. Die Verschiebung der Normalmoden mit der Variation des Bindungswinkels verdeutlicht die Bedeutung der geometrischen Parameter und ist ein Indikator für die Sensibilität des Modells. Aus diesem Grund wurde ein Modell entwickelt, bei dem eine Oberflächenspezies an ein Trägermaterial adaptiert wurde.

2.6.3 Polyhedrales Oligosilsesquioxan (POSS)

Für die Ankopplung der Vanadiumoxid-Spezies sind in der Literatur verschiedene Modellträgersysteme bekannt^{[29] [39]}, unter anderem ein modifiziertes polyhedrales Oligosilses-

quioxan, Si_8O_{12} , welches die physikochemischen Eigenschaften des Trägersystems, aber auch seine mechanischen Relaxationseigenschaften wiedergibt.^[39] Abbildung 2.10 stellt die Struktur des Trägermaterials dar. An den Ecken des Würfels befindet sich jeweils ein Siliziumatom und die Siliziumatome sind über Sauerstoffatome miteinander verbunden, sodass jedes von ihnen drei Sauerstoffnachbarn besitzt. In der vorliegenden Kraftfeldanalyse wurde auf die Einbindung der terminalen Wasserstoffatome verzichtet, da ihr Einfluss auf die Schwingungseigenschaften der Oberflächenspezies vernachlässigbar ist.

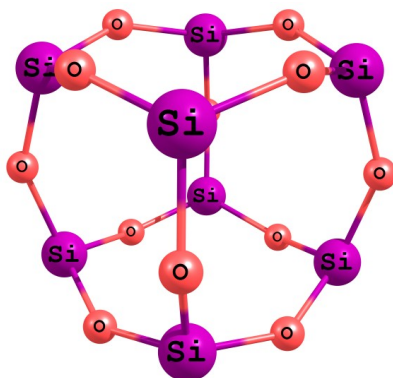


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung eines POSS-Moleküls

Die geometrischen Parameter des POSS-Modellträgersystems wurden aus der Literatur^[39] entnommen:

- $d(\text{Si-Si}) = 3,1473 \text{ \AA}$
- $d(\text{Si-O}) = 1,65 \text{ \AA}$
- $\angle(\text{Si-O-Si}) = 145^\circ$
- $f(\text{Si-O}) = 4,5 \text{ mdyn\AA}^{-1}$

Der Wert für die Kraftkonstante $f(\text{Si-O}) = 4,5 \text{ mdyn\AA}^{-1}$ wird als Startparameter für die Parameterverfeinerung angenommen. Es handelt sich bei ihm um den Wert für amorphes Siliziumdioxid, der der Literatur^{[40] [38]} entnommen wurde. Mit Hilfe einer Parameterverfeinerung wurde dieser Wert auf $4,14 \text{ mdyn\AA}^{-1}$ korrigiert. Dieser Wert dient in weiteren Berechnungen als Kraftkonstante für die Schwingung des SiO_2 -Trägers und wird in den folgenden Berechnungen konstant gehalten. Tabelle 2.5 enthält die Frequenz sowie die dazugehörigen Bandenzuordnungen des POSS-Modells.

Tabelle 2.5.: Zuordnung der Normalmoden des POSS-Moleküls

Raman Shift [cm^{-1}]	Bandenzuordnung
1067,8	unsymmetrische Si-O-Si-Gitterschwingung
1033,9	symmetrische Si-O-Si-Gitterschwingung
992	phasengleiche Si-O-Si-Schwingung
990,9	phasengleiche Si-O-Si-Schwingung
931,6	phasengleiche Si-O-Si-Schwingung

Die in Tabelle 2.5 dargestellten Schwingungsfrequenzen bilden ausschließlich den Bereich $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ab. Unterhalb dieses Bereiches werden sowohl Biegeschwingungen als auch eine Kombination von Streck- und Biegeschwingungen erwartet. Diese sind für die Charakterisierung der Oberflächenspezies nicht von Bedeutung. Unsymmetrische Si-O-Si-Gitterschwingungen werden bei $1066\text{--}1067\text{ cm}^{-1}$ erwartet, wohingegen symmetrische Gitterschwingungen um 1034 cm^{-1} anzusiedeln sind. Des Weiteren sind im Bereich $900\text{--}995\text{ cm}^{-1}$ phasengleiche Si-O-Si-Schwingungen berechnet worden, welche im Verlauf der folgenden Diskussion von hoher Bedeutung für die Charakterisierung der Oberflächenspezies sind. Es ist anzumerken, dass die berechneten Frequenzen auf Basis geometrischer und physikochemischer Annahmen berechnet worden sind und sich leichte Abweichungen in den Raman-Banden manifestieren können.

2.6.4 Zusammenfassung

Die Berechnung der Normalmoden für die Oberflächenspezies basiert auf einem mathematisch-physikalischen Modell, bei dem durch Anlegen eines äußeren Kraftfeldes das zu simulierende System zum Schwingen angeregt wird. Das System wird hierbei physikalisch als ein Feder-Masse-System betrachtet, bei dem die Eigenwerte der Differenzialgleichung den Normalmoden des Systems entsprechen und daher Aufschluss über die Schwingungscharakteristiken der Oberflächenspezies geben. Zentrales Element des mathematischen Modells sind die Matrizen, in denen auf der Hauptdiagonalen die Bindungskraftkonstanten sowie oberhalb und unterhalb der Hauptdiagonalen die Winkel- und Interaktionskraftkonstanten enthalten sind. Zur Validierung der Modelle wurden in einem ersten Schritt die in der Literatur beschriebenen Moleküle OVCl_3 sowie $\text{OV}(\text{O-Si})_3$ modelliert und mit den aus der Literatur bekannten Werten für die Kraftkonstanten vervollständigt. Die damit berechneten Normalmoden wurden mit denen aus der Literatur verglichen. Aus den Ergebnissen der Simulation konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Das Modell des Oxovanadiumtrichlorids hat deutlich gezeigt, dass bei kleinen, symme-

trischen Molekülen sowohl Winkelkraftkonstanten als auch Interaktionskraftkonstanten zwischen nichtbindenden Atomen signifikanten Einfluss auf die Lage der Normalmoden haben. Mit steigender Komplexität des Moleküls verlieren diese Kraftkonstanten an Bedeutung und können bei der Simulation der an das Trägermaterial adaptierten Oberflächenspezies vernachlässigt werden, ohne dass ein signifikanter Fehler bei der Berechnung der Normalmoden zu erwarten ist.

- Die Geometrie der Oberflächenspezies ist ein kritischer Aspekt bei der Berechnung der Raman-Frequenzen. Der Winkel der Si-O-V-Bindung ist hierbei von besonderer Bedeutung, da dieser je nach Wahl des Modells für die Vanadiumoxid- und Titanoxid-POSS-Modelle zwischen 136° und 145° liegen kann. Bei der Adaptierung an das POSS-Trägermodellsystem muss aus geometrischen Gründen ein Winkel von 136° gewählt werden, wohingegen bei der isolierten Spezies in der Literatur ein Bindungswinkel von 145° angenommen wird^[29]. Dies hat zur Folge, dass die charakteristische *in phase*- sowie *out of phase*-Schwingung der Si-O-V-Bindung der adaptierten Oberflächenspezies um bis zu 23 cm^{-1} gegenüber der isolierten Mono-oxo-Vanadiumspezies blauverschoben ist. Die winkelabhängige Verschiebung ist in diesem Fall von hoher Bedeutung, da sich Si-O-V-Schwingungen im Bereich der terminalen Vanadyl-Schwingung befinden und somit eine eindeutige Zuordnung stark von der Wahl des Si-O-V-Bindungswinkels beeinflusst wird.
- Die Struktur des SiO_2 -Trägermaterials wird anhand eines polyhedralen oligomeren Silsesquioxan-Modells simuliert. Die dafür benötigte Bindungskraftkonstante $f(\text{Si-O})$ wurde nach Sen^[41] und Galeener^[40] gewählt und über einen sogenannten *Kleinste Quadrate*-Verfeinerungsalgorithmus auf den Wert von $f(\text{Si-O}) = 4,14\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ korrigiert. Dieser Wert wurde für alle weiteren Modelle konstant gehalten. Aufgrund seiner kubischen Struktur ist dieses Molekül einerseits leicht zu simulieren, spiegelt andererseits die Trägerstruktur des mesoporösen SBA-15 realistisch wider. Dennoch ist dieses Modell nur eines von vielen Modellen für die Simulation einer getragenen Vanadiumoxid-Oberflächenspezies.
- Aus den Simulationsergebnissen für die isolierte Oxo-Vanadiumspezies wurden Werte für die Kraftkonstanten $f(\text{V-O}) = 4,6\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ sowie $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-V}} = 4,18\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ berechnet. Sie werden als Grundlage für die späteren Modelle verwendet.

2.7 Definition von *in phase*- und *out of phase*-Schwingungen

Im folgenden Abschnitt wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen der *in phase*- sowie *out of phase*-Schwingungen eingegangen. Die in der Literatur verbreitete Verwendung dieser beiden Bezeichnungen^{[42] [43]} ist für die komplexe Beschreibung von charakteristischen Schwingungen der Oberflächenspezies in Kombination mit dem Modellträgersystem hinfällig und die Bezeichnungen werden daher im Folgenden in

Bezug auf die monomeren und dimeren Oberflächenspezies präzisiert. Besonders bei der Betrachtung der dimeren Spezies ist eine genaue Bezeichnung der Phasenverschiebung von Schwingungen unumgänglich, da sowohl die ankernden V-O-Si-Bindungen als auch die V=O-Bindungen gleichphasig bzw. gegenphasig schwingen können. Die hier am Beispiel der unhydroxylierten Monomere bzw. Dimere festgelegte Terminologie gilt äquivalent für die hydroxylierte Oberflächenspezies und die Titan-Oberflächenspezies.

2.7.1 *In phase*- und *out of phase*-Schwingungen der monomeren Spezies

Wie der Name bereits andeutet, beschreiben die beiden Begriffe *in phase* und *out of phase* die Phasenverschiebung der jeweiligen Bindungen relativ zueinander. Bei der monomeren Spezies wird unabhängig davon, ob diese hydroxyliert oder unhydroxyliert ist, die Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen betrachtet.

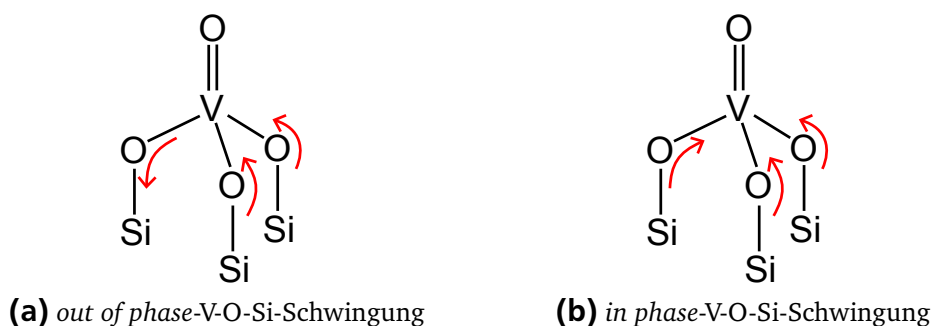


Abbildung 2.11.: Phasenbeziehung der V-O-Si-Schwingungen der monomeren Spezies

Abbildung 2.11 veranschaulicht die beiden in der monomeren Oberflächenspezies möglichen Phasenbeziehungen der V-O-Si-Bindungen. In Abbildung 2.11a ist die *out of phase*-V-O-Si-Schwingung dargestellt, bei der die Sauerstoffatome der jeweiligen V-O-Si-Bindungen um π verschoben und somit gegenläufig sind. In Abbildung 2.11b beträgt die Phasenverschiebung der schwingenden Sauerstoffatome der V-O-Si-Bindung 0, sie schwingen somit gleichphasig.

2.7.2 *In phase*- und *out of phase*-Schwingungen der dimeren Spezies

Die differenzierte Betrachtung einer Phasenverschiebung der betroffenen Bindungen ist bei Dimeren aufgrund der Kopplung zweier Teilmonomere von besonderem Stellenwert. Wie sich im Verlauf der Ergebnisinterpretation zeigen wird, hat sowohl die Kopplung der Teilmonomere als auch deren Schwingungscharakter signifikanten Einfluss auf die Lage der Normalmoden. Anders als bei den in Abschnitt 2.7.1 betrachteten Monomeren, kann eine *in phase*- sowie *out of phase*-Schwingung sowohl bei den V-O-Si-Bindungen als auch bei V=O-Schwingungen auftreten.

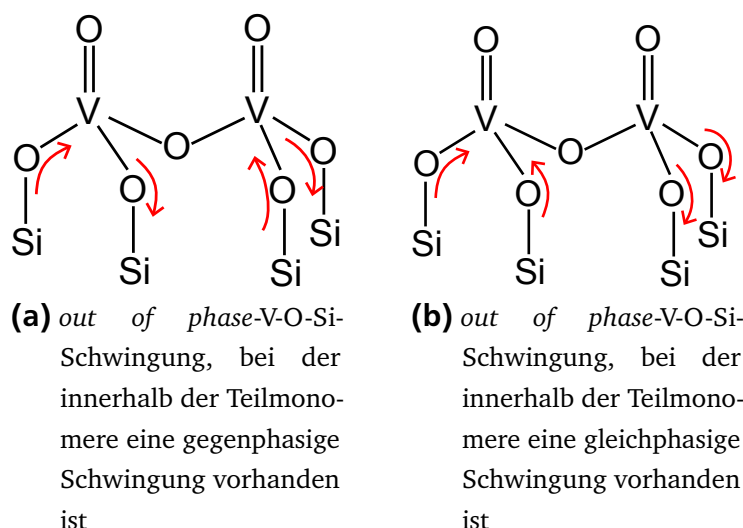


Abbildung 2.12.: Mögliche Phasenbeziehungen der V-O-Si-Schwingungen im Dimer

Abbildung 2.12 stellt die beiden möglichen Schwingungsmoden der *out of phase*-V-O-Si-Schwingungen dar. Von zentraler Bedeutung ist nicht nur die Betrachtung der Schwingungen der V-O-Si-Bindungen innerhalb eines Teilmonomers, sondern auch die Betrachtung des Verhältnisses der Schwingungen in beiden Teilmonomeren zueinander. Die in Abbildung 2.12a dargestellte V-O-Si-Schwingung charakterisiert sich über die gegenphasige Bewegung der Sauerstoffatome innerhalb eines Teilmonomers und die damit verbundenen gegenphasigen Bewegung der ankernden V-O-Si-Bindungen der Teilmonomere relativ zueinander. Abbildung 2.12b beschreibt ebenfalls eine *out of phase*-Schwingung der V-O-Si-Bindungen, jedoch schwingen die ankernden V-O-Si-Bindungen innerhalb eines Teilmonomers phasengleich, wohingegen die V-O-Si-Bindungen der Teilmonomere gegenphasig zueinander schwingen. Neben der *out of phase*-V-O-Si-Schwingung besteht ähnlich wie bei der monomeren Spezies die Möglichkeit einer *in phase*-Schwingung der V-O-Si-Bindungen.

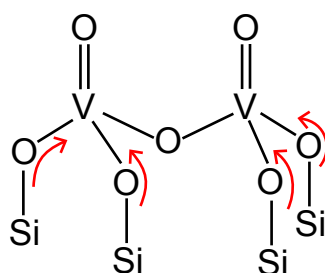


Abbildung 2.13.: *In phase*-V-O-Si-Schwingung der dimeren Spezies

Wie in Abbildung 2.13 dargestellt, schwingen bei der *in phase*-V-O-Si-Schwingung alle ankernden V-O-Si-Bindungen gleichphasig, sowohl innerhalb eines Teilmonomers als auch hinsichtlich der beiden Teilmonomere relativ zueinander. Anders als bei den monomeren Modellen, bei denen nur eine terminale Vanadylbindung vorhanden ist, muss bei

den dimeren Modellen aufgrund der Kopplung der Teilmonomere die Schwingung der beiden Vanadylbindungen relativ zueinander unterschieden werden.

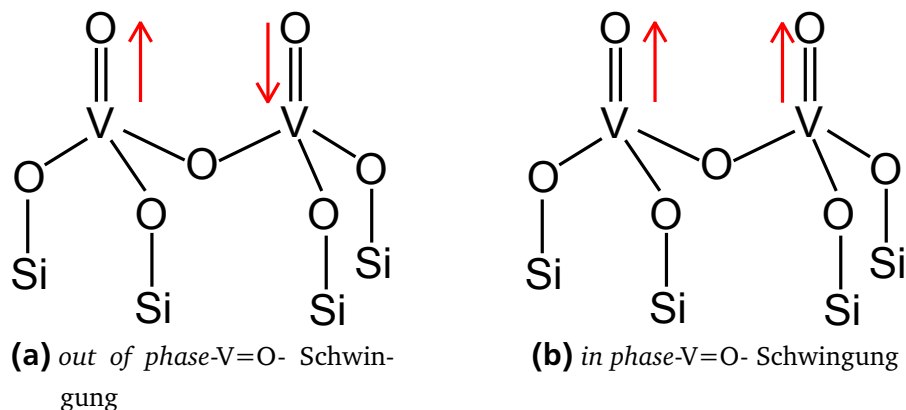


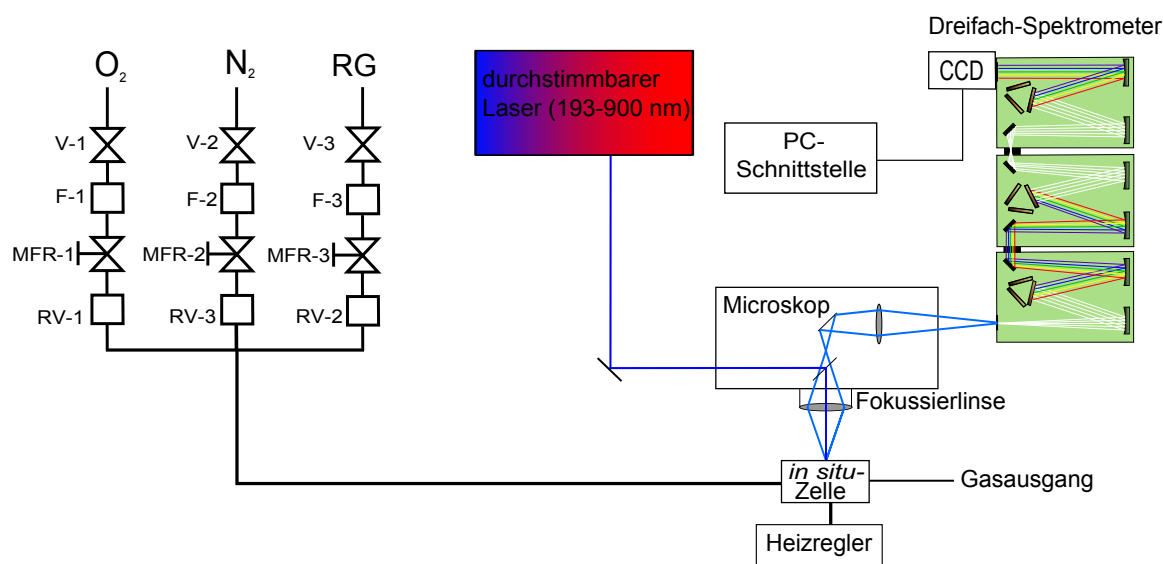
Abbildung 2.14.: Phasenbeziehungen der terminalen Vanadylschwingungen im Dimer

Abbildung 2.14 stellt die Phasenbeziehungen der terminalen Vanadylbindungen dar, die sowohl gegenphasig (2.14a) als auch gleichphasig (2.14b) schwingen können. Die Natur dieser *in phase*- bzw. *out of phase*-Schwingung wird in den folgenden Kapiteln sowohl für die monomeren als auch für die dimeren Modelle untersucht. Neben der Anbindung der Oberflächenspezies an das Trägermaterial hat ebenfalls die Kopplung der Teilmonomere und die Phasenbeziehung der ankernden V-O-Si-Bindungen Einfluss auf den Charakter der Vanadylschwingung.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 UV-Raman-Spektroskopie

In diesem Kapitel wird detailliert auf den apparativen Aufbau des *in situ*-UV-Raman-Experiments eingegangen. Mit dem Aufbau ist es möglich, unter *in situ*-Bedingungen gekoppelte UV-Raman-Spektroskopie, UV-Vis-Spektroskopie. Die Bauteile des apparativen Aufbaus des UV-Raman-Experiments sind zum einen Kaufteile wie der durchstimmbare Laser (siehe 3.1.1), das Konfokalmikroskop und das Dreifachspektrometer, zum anderen Eigenkonstruktionen wie die *in situ*-Zelle und der Translationstisch. Auf diese Bauteile wird in den folgenden Kapiteln im Detail eingegangen. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des *in situ*-Experiments. Für alle Rohrverbindungen wurden 1/16- bzw. 1/8-Zoll-Edelstahlleitungen der Marke Swagelok verwendet. Um unter *in situ*-Bedingungen einen definierten Gasfluss (synthetische Luft, Reaktionsgase) zu gewährleisten, wurden insgesamt drei Massenflussregler der Firma Bronkhorst (Steuerbereich: 0–150 mL/min) in den Aufbau implementiert.



V 1-3 = Kugelventile
F 1-3 = Filter
MFR 1-3 = Massenflussregler
RV 1-3 = Rückschlagventil
RG = Reaktionsgas

Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des *in-situ*-UV-Raman-Experiments

3.1.1 Durchstimmbarer Titan-Saphir-Laser

Das Lasersystem Indigo-S der Marke Coherent besteht aus einem gepulsten, frequenzverdoppelnden Nd:YLF-Festkörperdiodenlaser, der einen Titan:Saphir-Laser pumpt. Die Ausgangswellenlänge des Systems liegt im Bereich 770–900 nm und ist über eine semiautomatische Einstellung der Resonatorspiegel mit einer spektralen Auflösung von 0.1 nm durchstimmbaar. Abbildung 3.2b stellt die Einheit zur Frequenzvervielfachung dar, deren zentrale Bauteile die frequenzverdoppelnden Kristalle für die *Second Harmonic Generation* (SHG), *Third Harmonic Generation* (THG) und *Fourth Harmonic Generation* (FHG) sind. Mit jedem Kristall kann die Fundamentalwellenlänge halbiert werden, sodass ein quasi-kontinuierliches spektrales Band von 193–450 nm erzeugt werden kann. Die Ausgangsleistung des Lasers hängt stark von der Ausgangswellenlänge ab, wird jedoch für die Raman-Messungen auf 1 mW an der Probe justiert.

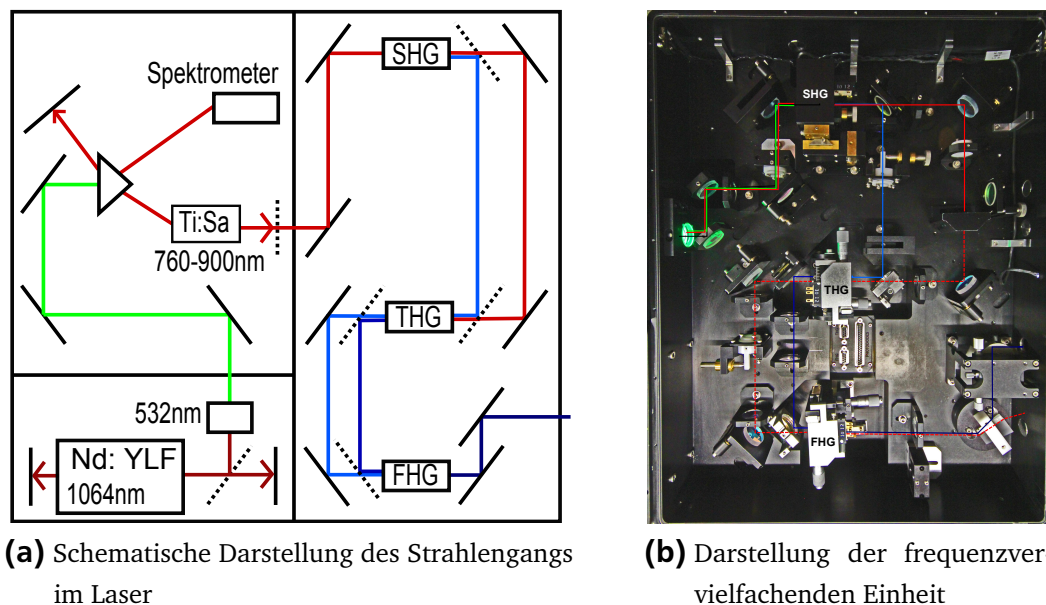
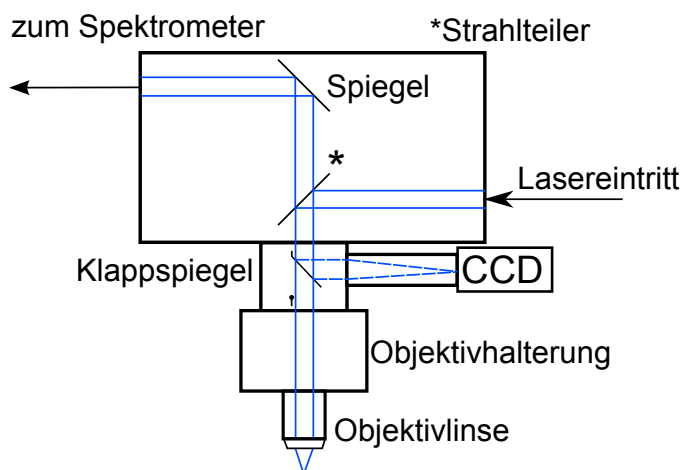


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Strahlengangs im Pumplaser und Ti:Sa-Laser und der frequenzvervielfachenden Einheit

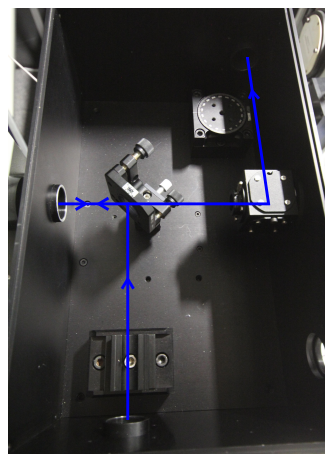
3.1.2 Konfokalmikroskop

Zur Fokussierung des Lasers auf die Probenoberfläche sowie zur Einkopplung des Raman-Signals in das Spektrometer wird ein Konfokalmikroskop (BX-51) der Marke Olympus verwendet. Wie Abbildung 3.3 zeigt, wird der eintretende Laserstrahl über den Strahlteiler in Richtung Fokussieroptik gelenkt und das rücklaufende Raman-Signal auf den Öffnungsspalt des Spektrometers fokussiert. Sowohl Umlenkspiegel (TechSpec, Edmund Optics) als auch Fokussierlinsen (Sonderanfertigung, ThorLabs) sind hinsichtlich ihres

Reflexionsgrades auf die Arbeitsbedingungen optimiert und haben im DUV-Bereich einen Reflexionsgrad von $>90\%$. Unterhalb der Fokussierlinse befinden sich die Halterung für den Translationstisch sowie das Positionierrad für die Höhenverstellung. Um eine Schädigung durch thermische Einflüsse während einer Messung auszuschließen, werden die Objektive durch einen wassergekühlten Kupferzyliner aktiv abgekühlt, sodass eine Temperatur von $\leq 70^\circ\text{C}$ an der Fokussierlinse nicht überschritten wird.



(a) Schematischer Strahlengang des Mikroskops



(b) Einheit zur Einkopplung in das Mikroskop

Abbildung 3.3.: Strahlführung innerhalb des Mikroskops und Einkopplung in das Spektrometer

3.1.3 *In situ*-Raman-Zelle

Die *in situ*-Raman-Zelle wurde speziell für die *in situ*-UV-Raman-Messungen im Eigenbau angefertigt, um ihre Implementierbarkeit in das Konfokalmikroskop und ihre Eignung für die thermischen Randbedingungen der *in situ*-Messungen sicherzustellen. Die Raman-Zelle wurde unter Berücksichtigung folgender Konstruktionsanforderungen hergestellt:

- max. Bauhöhe von 40 mm inklusive Kühlung
- automatische Translation in X-Y-Richtung
- Temperaturbeständigkeit bis 550°C

Um eine mechanische Temperatur- sowie eine Oxidationsbeständigkeit in der Messkammer der Raman-Zelle zu gewährleisten, wurde für die Ramanzelle ein hochwarmfester Edelstahl verwendet. Dieser ermöglicht Operationstemperaturen bis 1100°C und wird daher den Anforderungen gerecht. Die geometrischen Anforderungen an die Raman-Zelle erschweren die Konstruktion einer Durchflusszelle. Es wurde daher eine Zelle konstruiert, bei der das Reaktionsgas über die Probe strömt. Unterhalb der Zelle befindet sich

eine wassergekühlte Kupferplatte, die den Abwärmetransport sicherstellt und die Zelle thermisch vom Translationstisch isoliert. Die Zelle wird während der *in situ*-Messungen von einer 160 Watt-Hochleistungsheizpatrone (S5101/6,5x40x160, WEMA) geheizt und gewährleistet eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Probenkammer. Abbildung 3.4 stellt die Temperaturverteilung der Raman-Zelle unter stationären Bedingungen dar. Der Rechenalgorithmus der Simulation basiert auf einem homogenen Wärmetransport innerhalb von spezifizierten Materialien (hochwarmfester Edelstahl für die Zelle, Saphirglas für das Fensters, Kupfer für die Obejektivkühlung) mit einer Heizquelle im Bodenbereich und einer Kühlquelle im oberen Bereich. Mit diesem Algorithmus sollte die Temperaturverteilung innerhalb der Zelle unter Arbeitsbedingungen simuliert werden, damit mögliche Inhomogenitäten so weit wie möglich konstruktiv minimiert werden können. Die Simulation zeigt, dass die Zelle unter stationären Bedingungen homogen auf die Endtemperatur geheizt wird. Nur im oberen Grenzbereich ist ein durch die Luftkühlung entstehender Temperaturgradient erkennbar. Dieser ist im Bereich des Glasfensters nicht vernachlässigbar, da der Temperaturgradient Einfluss auf die Wahl des Materials für das Glasfenster hat. Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften ist Saphirglas das Material der Wahl, da seine thermische Ausdehnung vernachlässigbar ist. Die laserinduzierten Raman-Signale des Fensters können durch ihre charakteristischen Banden deutlich identifiziert werden. Weiterhin zeigt die Simulation, dass ein Temperaturgradient der Probenoberfläche vorliegt. Dieser wird weitestgehend durch Wärmekonvektion induziert. Dabei tritt einerseits ein kühlender Effekt im Bereich des Glases auf (die Ursache hierfür ist die von außen wirkende Luftkühlung), während sich andererseits ein heizender Effekt durch die Wärmestrahlung innerhalb der Messkammer einstellt (bedingt durch das Heizen der Heizpatrone). Der Gradient auf der Probenoberfläche beträgt 10 K.

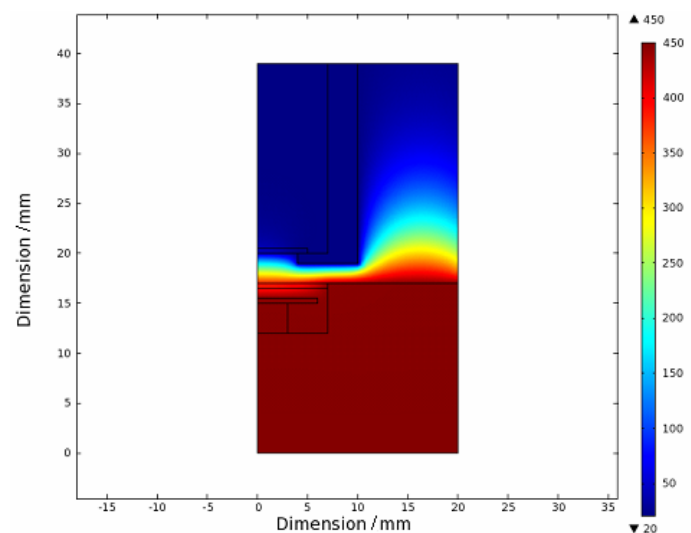


Abbildung 3.4.: Simulierte Temperaturverteilung unter stationären Bedingungen

Da die UV-Objektive sowohl aus Kosten- als auch aus mechanischen Gründen ein kritisches Bauteil sind, muss ihre effektive Kühlung gewährleistet werden. Daher wurde ein Kupferzylinder hergestellt, der formschlüssig über die Objektive gesteckt und mit Kunststoffschrauben fixiert wird. Um eine ausreichende Kühlleistung zu erreichen, wurden um den Zylinder Kupferrohre gelötet, mit denen die Optik wassergekühlt werden kann (siehe Abbildung 3.5). Wie die Simulation in Abbildung 3.4 deutlich zeigt, ist die einzig kritische Stelle der Bereich der Linse, der sich unter stationären Bedingungen auf ca. 70 °C erhitzt. Aus experimentellen Untersuchungen ging hervor, dass diese Temperatur keinen Einfluss auf die Qualität der Raman-Ergebnisse hat.

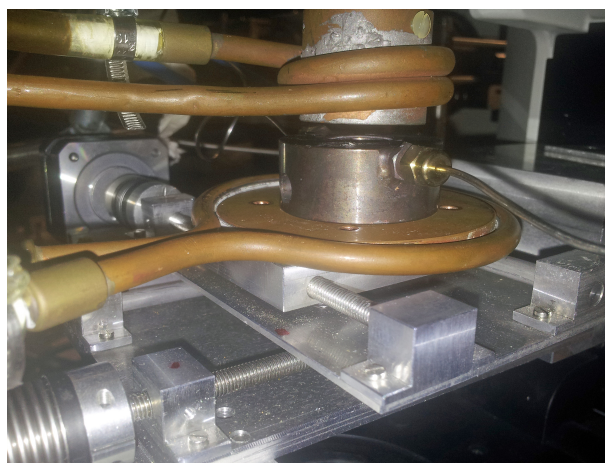


Abbildung 3.5.: *In situ*-Zelle unter Messbedingungen mit Objektiv und Kühlung (oberhalb der Zelle) und Translationstisch und Kühlung (unterhalb der Zelle). Die aktive Kühlung der Bauteile wird über eine Wasserkühlung der Kupferrohre sichergestellt.

Der computergesteuerte Translationstisch dient in dem dargestellten Experiment zur Reduzierung des Leistungseintrags auf die Probe während einer Messung. Als Antriebe in X-Y-Richtung wurden Schrittmotoren der Firma Märzhäuser verwendet. Diese weisen durch ihre geringe Schrittweite von $\Delta x = 2,5 \mu\text{m}$ eine hohe Positioniergenauigkeit von ca. 100 nm auf. Über eine Software können beliebige lineare Strukturen sowie Verschiebegeschwindigkeiten von bis zu 4 mm s^{-1} einprogrammiert werden. Als Standardparameter haben sich Meanderstrukturen etabliert, die mit einer Verschiebegeschwindigkeit von 2 mm/s abgefahren werden.

3.1.4 Dreifach-Spektrometer

Das Dreifach-Spektrometer der Firma Princeton Instruments dient sowohl zum Sammeln und Detektieren der emittierten Raman-Signale als auch zum Filtern der Laserlinie. Weiterhin kann über die Breite des Eintrittsspalts die Konfokalität des Raman-Signals

gesteuert werden, sodass es über die Wahl der Eintrittsspaltbreite prinzipiell möglich ist, eine hohe laterale Auflösung zu erreichen. Für die Signaldetektion wird eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte ($T_{CCD} = -120\text{ °C}$) CCD-Kamera (SPEC10:2KBUV, Princeton Instruments) verwendet. Der Einsatz der Detektorkühlung minimiert thermisch induzierte Entladungen der CCD-Chips und verbessert die Empfindlichkeit des Geräts. Abbildung 3.6 stellt den schematischen Aufbau des Spektrometers mit den drei hintereinander geschalteten Einzelspektrometern dar. Über die jeweilige Stellung der holographischen Gitter der Einzelspalte kann entweder ein Übersichtsmodus oder ein hochauflösender Modus eingestellt werden.

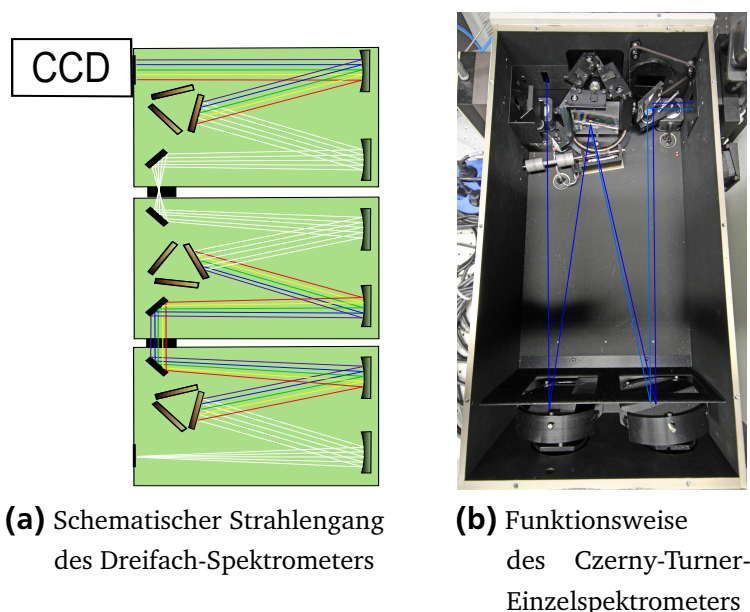


Abbildung 3.6.: Funktionsweise des Dreifach-Spektrometers mit detailliertem Strahlengang innerhalb der Einzelspektrometer

3.1.4.1 Additiver und subtraktiver Modus

Wie in Abbildung 3.7a dargestellt, wird im subtraktiven Modus die Laserlinie beim Übergang von dem ersten in das zweite Einzelspektrometer ausgeblendet. Am holographischen Gitter des zweiten Einzelspektrometers wird das Restlicht zusammengeführt und auf den Eintrittsspalt des dritten Spektrometers fokussiert. Am Gitter des dritten Spektrometers wird das verbleibende Raman-Signal auf den Detektor projiziert. Die Auflösung des subtraktiven Modus wird sowohl durch die Wellenlänge des Lichts als auch durch die Wahl des holographischen Gitters im dritten Einzelspektrometer determiniert und liegt im Bereich $\Delta x_{min} = 1,5\text{ cm}^{-1}$ bei einer Anregungswellenlänge von 217,5 nm und $\Delta x_{min} = 1,3\text{ cm}^{-1}$ bei einer Anregungswellenlänge von 280 nm. Aufgrund des limitierten Auflösungsvermögens des subtraktiven Modus ist es möglich, Übersichtsspektren

mit ausreichender Auflösung in einem relativen Wellenzahlbereich von $450\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ aufzunehmen.

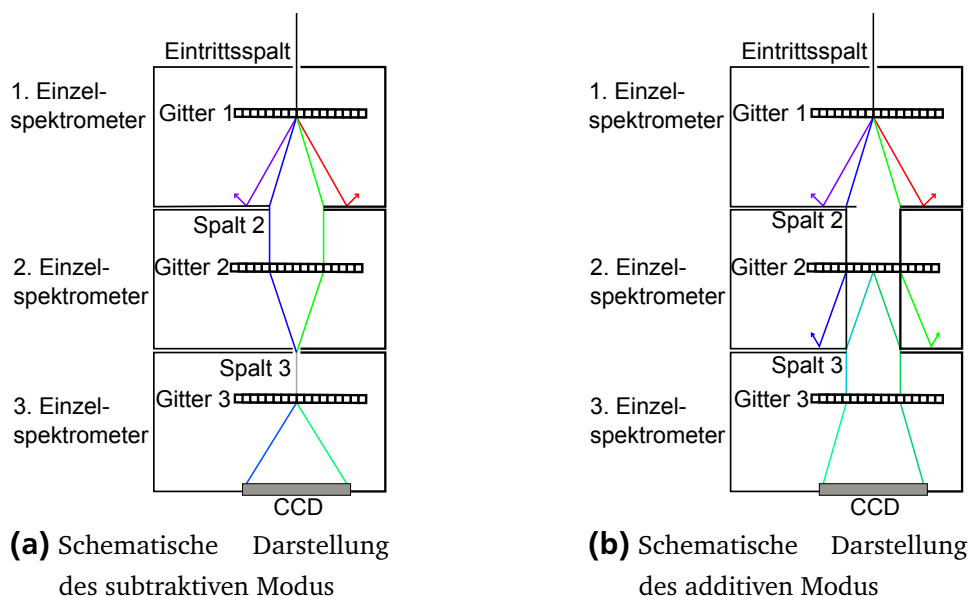


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung der Datenaufnahmemodi des Dreifach-Spektrometers

Abbildung 3.7b zeigt, dass die Laserlinie beim Übergang vom ersten in das zweite Einzelspektrometer herausgefiltert wird. Am Gitter des zweiten Spektrometers wird das verbleibende Licht chromatisch aufgeweitet, sodass nur ein Bruchteil des Lichtspektrums durch den Eintrittsspalt des dritten Einzelspektrometers gelangen kann. Dahinter wird es am dritten Gitter wiederholt aufgeweitet und gelangt von dort auf den Detektor der CCD-Kamera. Anders als im subtraktiven Modus wird im additiven Modus das spektrale Auflösungsvermögen nicht allein durch die Wahl des dritten Gitters limitiert, sondern von allen Gittern, da bereits in dem ersten und zweiten Einzelspektrometer eine chromatische Aufweitung stattfindet. In diesem Modus ist es möglich, ein hochaufgelöstes Raman-Spektrum mit $\Delta x_{\min} = 0,6\text{ cm}^{-1}$ bei $217,5\text{ nm}$ in einem relativen Wellenzahlbereich von $0\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ zu generieren. Es ist zu beachten, dass die Messzeiten aufgrund des extrem kleinen spektralen Fensters sehr lang sein können.

3.2 Datenanalyse und Datenvorbehandlung

Die Signalqualität, häufig durch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis beschrieben, ist ein bedeutender Faktor bei der Signalaufnahme. Diese Größe bestimmt maßgeblich die Messdauer des Experiments. Aus diesem Grund müssen insbesondere die apparativen Parameter auf das UV-Raman-Experiment optimiert werden.^[32] In diesem Experiment kann eine Vielzahl von Parametern (Laserintensität, Güte der Optiken, Quanteneffizienz

der CCD-Kamera, Spaltbreite des Eintrittsspalts etc.) Einfluss auf die Signalqualität nehmen, sodass die optimale Einstellung für die Messungen individuell ermittelt werden muss. Neben dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis sind weitere Faktoren (thermisches Rauschen der CCD-Kamera, Signalgenerierung in den Optiken, Artefakte durch kosmische Hintergrundstrahlung) für die Signalverarbeitung von großer Bedeutung und müssen gesondert betrachtet werden. Im Folgenden wird auf deren Ursachen und Auswirkungen auf das Raman-Signal eingegangen und abschließend die für den vorliegenden Fall optimale Methodik erläutert.

3.2.1 Messrauschen der CCD-Kamera

Es gibt eine Vielzahl von Signalrauschquellen einer CCD-Kamera, die das Messsignal beeinflussen. Die bedeutendsten Störfaktoren sind das thermische Rauschen (Dunkelstrom), das Photonenrauschen (Schrot-Rauschen), das durch elektronische Bauteile bedingte Rauschen (Reset-Rauschen und Verstärkerrauschen) sowie Pixelempfindlichkeitsschwankungen [Pixel Response Non-Uniformity, PRNU)]^[44]. Zusammen ergeben diese Rauschquellen ein Signal der Form

$$\sigma_{noise} = \sqrt{\sigma_{noise}^2 + \sigma_{read}^2 + \sigma_{dark}^2 + \sigma_{PRNU}^2} \quad (3.1)$$

mit

σ_{noise} = Photonenrauschen (Schrot-Rauschen)

σ_{read} = Reset-Rauschen und Verstärkerrauschen

σ_{dark} = thermisches Rauschen

σ_{PRNU} = Pixelempfindlichkeitsschwankungen

Der Einfluss der einzelnen Anteile auf das Gesamtrauschen ist nicht konstant und ändert sich mit den Messbedingungen (Messzeit, Laserintensität, Laserwellenlänge). Um eine quantitative Abschätzung des Dunkelstroms innerhalb einer Messung treffen zu können, wird eine Blindmessung mit einem geschlossenen Kamera-Shutter durchgeführt.

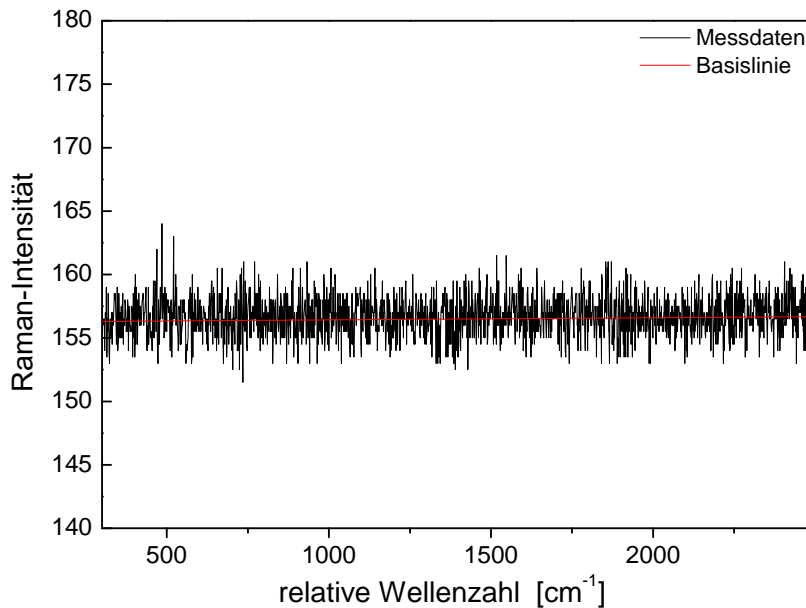


Abbildung 3.8.: Thermisches Rauschen der CCD-Kamera

Abbildung 3.8 stellt die Ergebnisse der Dunkelstrommessung dar. Aus der Messung wird deutlich, dass der Dunkelstrom der CCD-Kamera ein deutliches Messsignal induziert. Die lineare Regression zeigt, dass über den typischen Messzeitraum von 16 000 Sek. ca. 156 Photonen detektiert werden, die in einer späteren Signalauswertung berücksichtigt werden müssen.

3.2.2 Artefakte des Saphirglas-Fensters der *in situ*-Zelle

Wie in Kapitel 3.1.3 bereits diskutiert, ist die Wahl des Fenstermaterials der *in situ*-Zelle von hohem Stellenwert, da bei der Signalaufnahme eine Beeinflussung durch das Material des Fensters nicht auszuschließen ist. Quarzglas als Fenstermaterial eignet sich aufgrund der hohen Energiedichten unter UV-Anregungsbedingungen nicht, da laserinduzierte Raman-Signale nicht auszuschließen sind. Die Raman-Banden von Quarzglas stimmen mit denen des SiO_2 -Trägermaterials überein und können die Genauigkeit der quantitativen Auswertungen negativ beeinflussen. Aus diesem Grund wird Saphirglas als Fenstermaterial verwendet. Im folgenden Abschnitt wird auf mögliche durch das Saphir-Fenster der *in situ*-Zelle bedingte Artefakte eingegangen. Aufgrund der im UV-Anregungsbereich hohen Photonenenergien sowie der kompakten Anordnung der *in situ*-Zelle und des geringen Arbeitsabstandes des Objektivs kann es bei der Signalaufnahme zu induzierten Raman-Signalen des Saphir-Fensters kommen. Saphirglas hat, bedingt durch seine D_{3d}^6 -Korund-Struktur, 7 Raman-aktive Phononenmoden der Symmetrie $2A_{1g} + 5E_g$. Diese liegen bei 378, 418, 432, 451, 578, 645 und 751 cm^{-1} .^[45]

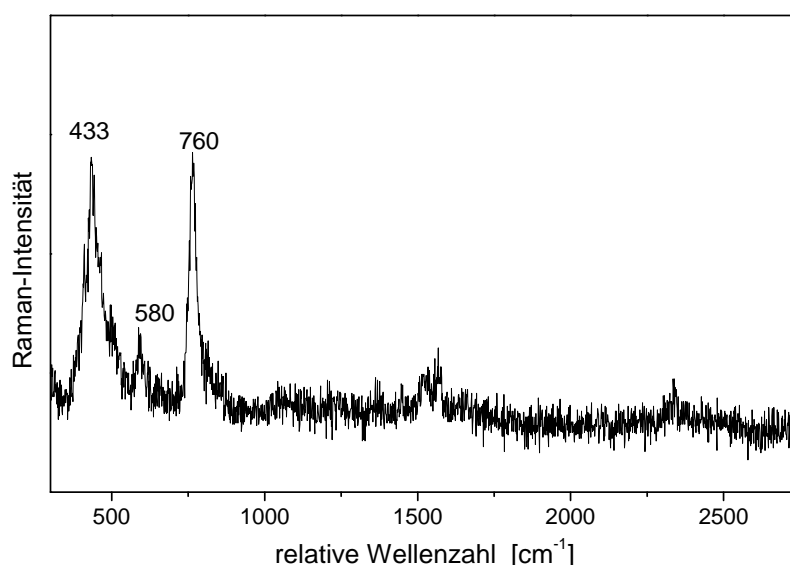


Abbildung 3.9.: Raman-Spektrum des Saphirglas-Fensters

Abbildung 3.9 stellt das Raman-Spektrum des Saphirglases unter UV-Anregungsbedingungen ($\lambda = 217,5 \text{ nm}$) dar. Es werden Raman-Banden um 430 , 580 und 760 cm^{-1} beobachtet. Insbesondere die intensitätsdominanten Ramansignale bei 430 und 760 cm^{-1} sind für eine spätere Peakzuordnung von hoher Bedeutung und können bei einer Ergebnisinterpretation eindeutig dem Saphirglas-Fenster zugeordnet werden.

3.2.3 Linienverbreiterungen der Raman-Signale

Die aus dem Experiment erhaltenen Spektrallinien geben besonders im Falle der UV-Raman-Spektroskopie nicht zwingend die natürliche Linienbreite der schwingenden Spezies wieder. Die Profile der Raman-Signale werden je nach Material, Intensität des einstrahlenden Laserlichts oder Wechselwirkungen untereinander verbreitert. Die Untersuchung der Signalverbreiterung ist insbesondere bei der quantitativen bzw. vergleichenden Analyse der Oberflächenspezies von großer Bedeutung. Die häufig bei Gasen dominierenden Effekte der Doppler-Verbreiterung, Stoßverbreiterung bzw. der Linienverbreiterung bedingt durch die endliche Lebensdauer des angeregten Zustands sind bei der Analyse der Vanadiumoxid- bzw. Titanoxid-Oberflächenspezies nicht signifikant. Stattdessen sind die hohen Photonenenergien der bei der UV-Raman-Spektroskopie verwendeten Laser der determinierende Faktor für die Verbreiterung der Raman-Signale, da sie eine Sättigungsverbreiterung derselben induzieren können. Weiterhin kann bei der Spektroskopie mit einem konfokalen Setup die Beugung am Eintrittsspalt zu einer Signalverbreiterung führen. In den folgenden Abschnitten wird auf diese beiden Effekte näher eingegangen.

3.2.3.1 Laserinduzierte Signalverbreiterung

Der Einfluss des Lasers kann ungewünschte Effekte induzieren. So können beispielsweise hohe Laserintensitäten bzw. lange Messzeiten die Probe reversibel, aber unter Umständen auch irreversibel verändern oder sogar mechanisch zerstören. Daher ist neben der kontinuierlichen Bewegung der Probe die Wahl der Laserleistung ein bedeutender Faktor bei der Untersuchung von Oberflächenkatalysatoren. Diese Schutzmaßnahmen selbst verändert jedoch die Messergebnisse und sind daher im Folgenden detailliert zu beschreiben.

3.2.3.1.1 Einfluss der Laserleistung auf das Linienprofil

Abbildung 3.10 verdeutlicht den Einfluss der Laserleistung auf die Raman-Signale der Oberflächenspezies im Spektralbereich 700–1300 cm^{-1} . Die Probe mit einer Vanadium-Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ wurde bei einer Anregungswellenlänge von 280 nm mit verschiedenen Intensitäten bei ansonsten konstanten Bedingungen untersucht.

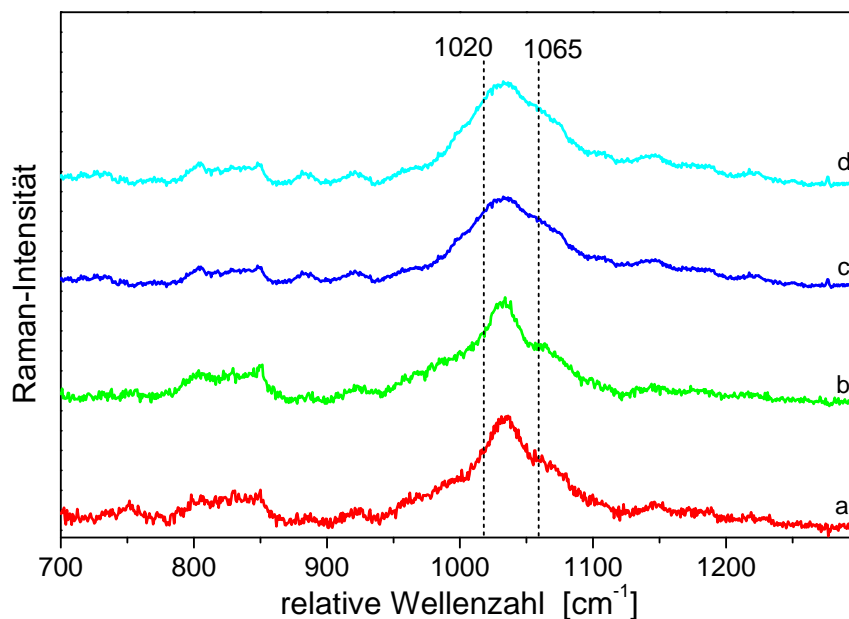


Abbildung 3.10.: Einfluss der Laserleistung auf das Raman-Spektrum ($\lambda = 280 \text{ nm}$) der dispersen Vanadiumoxid-Proben mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$. a) $\leq 1 \text{ mW}$, b) $1,6 \text{ mW}$, c) 5 mW , d) 11 mW . Die Spektren wurden auf die longitudinal-optische/transversal-optische Phononenschwingung des SiO_2 -Trägers bei 800 cm^{-1} normiert.

Aus Abbildung 3.10 wird bereits deutlich erkennbar, dass sich das Linienprofil um 1035 cm^{-1} mit der Laserintensität verändert. In Spektrum **a** und **b** sind deutlich ausgeprägte Schultern bei $\leq 1000 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1065 cm^{-1} zu erkennen, deren Ausprägungsgrad jedoch mit zunehmender Laserleistung abnimmt (siehe Spektrum **c** und **d**).

Tabelle 3.1.: Einfluss der Laserleistung auf die Linienbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) der charakteristischen Schwingungen. Einheiten der Linienbreiten und Signalpositionen in cm^{-1}

Raman Shift	$\leq 1 \text{ mW}$	1,6 mW	5 mW	11 mW
920	10	10	10	10
978	20	40	40	45
1010	40	40	45	48
1035	30	30	30	45
1065	40	40	45	45
1150	100	110	120	125

Tabelle 3.1 stellt die Ergebnisse der Halbwertsbreiten der Linienprofilanalyse im Bereich $900\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ dar. Als Grundlage dienen Lorentz-förmige Peaks bei $(920 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(978 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, $(1010 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, $(1035 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(1065 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ sowie $(1150 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$, welche der *in phase*-Si-O-V- und -Si-OH-, *in phase*-V=O-, *out of phase*-V=O-, *out of phase*-Si-O-V- sowie der transversal-optischen/longitudinal-optischen *out of phase*-Phononen-Schwingung zugeordnet werden können. Eine detaillierte Analyse dieser Banden wird in den folgenden Kapiteln diskutiert. Die berechneten Linienbreiten der Spektren **a–d** bestätigen die aus Abbildung 3.10 hervorgehenden Muster des Signalprofils. Mit zunehmender Leistung steigen die Werte der Halbwertsbreiten signifikant an. Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Effekte reversibel sind und somit die mechanische Zerstörung des Materials ausgeschlossen werden kann. Die intensitätsinduzierte Linienverbreiterung wird als eine Sättigungsverbreiterung der Raman-Linien interpretiert. Bedingt durch die resonante Anregung der elektronischen Übergänge kann es zu einer vollständigen Sättigung der Besetzungsdichten und somit zu einer Linienverbreiterung kommen.^[46]

3.2.3.1.2 Einfluss einer meanderförmigen Translation der *in situ*-Zelle auf das Linienprofil

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, kann die Intensität des auf die Probe einstrahlenden Lasers (neben weiteren möglichen Einflussfaktoren wie beispielsweise Inhomogenitäten innerhalb der Probe) das aufzunehmende Signal verändern. Es ist daher von großer Bedeutung, eine laserinduzierte Signalverbreiterung zu vermeiden. Bei langen Messzeiten ($\geq 1 \text{ h}$) kann es trotz sorgfältiger Wahl der Laserintensität zu einer Verbreiterung der Raman-Signale kommen. Dieser Effekt kann zum einen über die Wahl eines geeigneten Zelldesigns minimiert werden, bei dem ein konstanter Gasstrom die Probe durchfließt und es zu einer statistischen Umwälzung der Partikel kommt. Zum

anderen kann die *in situ*-Zelle auf einem Translationstisch platziert werden, der durch permanentes Verschieben der Probe den lokalen Energieeintrag minimiert. Um den Effekt der Translation der *in situ*-Zelle auf das Raman-Signal der Vanadiumoxid-Spezies abzuschätzen, wurde eine Messung sowohl unter statischen als auch unter dynamischen ($v_{\text{Translation}} = 2 \text{ mms}^{-1}$) Bedingungen durchgeführt.

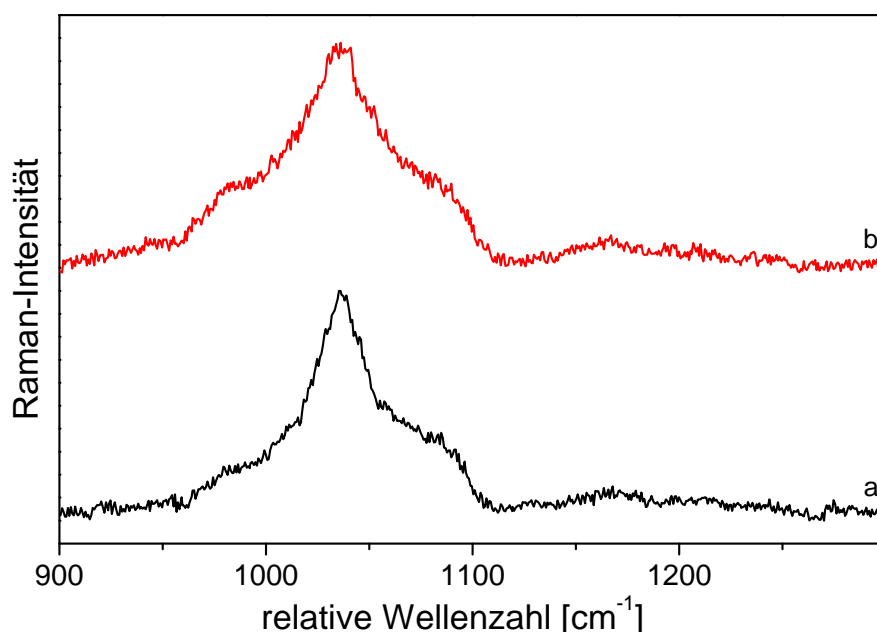


Abbildung 3.11.: Einfluss einer Translation der *in situ*-Zelle auf das Raman-Spektrum ($\lambda = 280 \text{ nm}$) der dispersen Vanadiumoxid-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ unter a) dynamischen Bedingungen und b) statischen Bedingungen. Die Spektren wurden auf das Signal-Maximum bei 1035 cm^{-1} normiert.

Beide Messungen aus Abbildung 3.11 zeigen ein charakteristisches Schwingungsspektrum der Oberflächenspezies im Bereich $900\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$. Um eine Aussage über eine eventuelle Profilverbreiterung treffen zu können, wurde eine Fitanalyse auf Basis von sechs Lorentzförmigen Peaks bei $(924 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(982 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, $(1010 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, $(1036 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(1074 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ sowie $(1195 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt und die Halbwertsbreiten der gefitteten Peaks wurden miteinander verglichen.

Tabelle 3.2.: Einfluss einer Translation der Probe auf die Halbwertsbreiten der gefitteten Peaks des Raman-Spektrums. Einheiten der Linienbreiten und Signalpositionen in cm^{-1}

Raman Shift	statisch	dynamisch
924	33	34
982	28	29
1010	32	33
1036	30	31
1074	40	40
1195	98	95

Wie Tabelle 3.2 zeigt, weichen die Halbwertsbreiten aller sechs gefitteten Peaks der statischen Messung von denen der dynamischen Messung nur geringfügig ab. Aus diesem Ergebnis lässt sich schließen, dass es bei den hier untersuchten Systemen zu keiner Linienverbreiterung aufgrund der langen Messzeiten und der Laserintensitäten kommt. Dennoch wurden alle *in situ*-Messungen während einer meanderförmigen Translation der Messzelle durchgeführt.

3.2.3.2 Apparative Signalverbreiterung

In den Anfängen der Raman-Spektroskopie war die Lichtbeugung am Spalt ein kritischer Aspekt bei der Betrachtung des Linienprofils, da diese eine signifikante Signalverbreiterung verursachte und sogar Einfluss auf die Signalform hatte.^[47] Um den Einfluss der Beugung am Spalt zu berücksichtigen, wurden basierend auf den Untersuchungen von Sundius^[47] sogenannte Spaltfunktionen entwickelt, wie sie in Gl. (3.2) dargestellt sind:

$$G(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2} \quad (3.2)$$

Gleichung (3.2) beschreibt eine Gauss-förmige Kurve, welche mit der natürlichen Raman-Linie gefaltet werden kann. Die daraus resultierende Voigt-Funktion wurde von Sundius^[47] als Grundlage für die Analyse der Raman-Signale verwendet. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden Messungen an pulverförmigem (Partikelgröße ca. $1\mu\text{m}$) Bornitrid (98 %, Sigma Aldrich) durchgeführt, welche den Einfluss des Eintrittsspalts ermitteln sollen. Da die Spaltfunktion eine vom Material unabhängige Größe ist, müssen die Messungen nicht mit SBA-15 durchgeführt werden, was eine längere Messzeit zur Folge hätte.

Tabelle 3.3.: Einfluss der Öffnung des Eintrittsspalts in das Spektrometer auf die Linienbreite des Raman-Spektrums. Einheiten der Linienbreiten (FWHM) und Peakposition der E_{2g} Phononenmode in cm^{-1}

E_{2g}	50 μm	100 μm	150 μm	200 μm	500 μm	1000 μm
1366	19,55	20,69	21,43	20,61	20,57	21,01
	$\pm 0,39$	$\pm 0,31$	$\pm 0,34$	$\pm 0,27$	$\pm 0,26$	$\pm 0,26$

Bornitrid hat ein charakteristisches Raman-Signal bei 1365 cm^{-1} , welches der E_{2g} -Mode der hexagonalen Kristallstruktur zugewiesen werden kann.^[48] Wie aus Tabelle 3.3 ersichtlich, ist die Halbwertsbreite von Bornitrid unabhängig von der Spaltbreite und liegt unabhängig von der Einstellung des Eintrittsspalts im Bereich $(20 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$. Eine repräsentative Darstellung der Linienprofilanalyse für Bornitrid mit einer Spaltöffnung von $200 \mu\text{m}$ ist im Anhang dargestellt. Daraus folgt, dass die Dispersion im subtraktiven Modus des Spektrometers für die in dieser Arbeit untersuchten Proben unterhalb der spektralen Auflösungsgrenze liegt und bei den Raman-Messungen die apparative Signalverbreiterung nicht berücksichtigt werden muss.

3.3 Sensitivität resonanzverstärker Raman-Spektroskopie

Das Verständnis der chemischen Reaktionsmechanismen von getragenen Katalysatoren ist von zentraler Bedeutung für die Weiterentwicklung industriell einsatzfähiger Katalysatoren. Insbesondere ist die Struktur der Katalysatoren ein relevanter Faktor, da diese starken Einfluss auf die Interpretation der Reaktionsmechanismen nimmt.^[49] Am Beispiel des SiO_2 -getragenen Vanadiumoxids sollen die spektroskopischen Methoden und insbesondere die UV-Raman-Spektroskopie diskutiert werden. Vanadiumoxid kann, abhängig von Dispersionsgrad, Syntheseprozess und Hydratisierung in unterschiedlichen strukturellen Formen auf der Oberfläche auftreten:^[49]

- isolierte Monomere
- dimere bzw. oligomere V_xO_y -Spezies
- kristallines V_2O_5

Basierend auf den oben genannten Konfigurationen der Vanadiumoxid-Spezies sollte mit Hilfe von spektroskopischen Methoden eine Aussage über die Oxidationszahl, den Dispersionsgrad und die Koordination getroffen werden können. Weiterhin sollte eine Quantifizierung der katalytisch aktiven Spezies auf dem Träger durchgeführt werden können. Hierfür wurden in der Forschung^{[50] [51] [52] [53] [54]} verschiedene spektroskopische

Methoden angewendet, die in Kombination eine detaillierte Aussage über die Struktur der dispersen Vanadiumoxid-Spezies treffen sollen. Tabelle 3.4 stellt die in der Literatur verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Oberflächenspezies hinsichtlich ihrer Möglichkeiten zur Determinierung der Oxidationszustände, der Koordination der katalytischen Spezies, der Dispersion und der quantitativen Bestimmung der Oberflächenspezies dar.

Tabelle 3.4.: Häufig verwendete spektroskopische Methoden und ihre Möglichkeiten zur Charakterisierung der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies

Methode	Oxidationszahl	Koordination	Dispersion	Quantitative Analyse	Limitierungen
IR	+	+	-	+/-	- Fundamentalschwingungen der V=O-Steckschwingung und Banden des Trägers können sich überlagern
Vis-Raman	+	+	+/-	+/-	- Fluoreszenz kann charakteristische Schwingungen überdecken
UV-Raman	+	+	+	+/-	- zeitaufgelöste Spektroskopie nur begrenzt möglich
ESR	+	+	+/-	+	- Nur für die Detektion von V ⁴⁺ geeignet
XPS	+	-	+	+	- ausschließlich oberflächensensitiv
NMR	-	+	-	+	- Messungen benötigen Unterdruck ≤ 5 mbar - Signalverlust bei paramagnetischen Materialien
DRS*-UV/Vis	+	+	-	+	- Bei der Festkörper-NMR wird eine große Probenmenge mit hoher Homogenität der Oberflächenspezies benötigt - quantitative Aussagen nur begrenzt möglich
XAFS**	+	+	+/-	-	- Auflösungsvermögen durch die Beladungsdichte der Oberflächenspezies beschränkt - Ergebnisse geben Aussage über eine gemittelte Spezies - Synchrotronstrahlung notwendig

*DR = Diffuse-Reflexions-Spektroskopie; **XAFS = x-ray absorption fine structure

Aus Tabelle 3.4 wird ersichtlich, dass keine der aufgeführten spektroskopischen Methoden in der Lage ist, ein vollständiges Bild der dispersen Vanadiumoxid-Spezies zu vermitteln. Vielmehr ist eine Kombination der in Tabelle 3.4 dargestellten spektroskopischen Methoden notwendig, um detaillierte Hinweise hinsichtlich der charakteristischen Parameter zu erhalten. Hierbei sind spektroskopische Methoden von hohem Interesse (Raman-, UV-Vis-, IR-Spektroskopie), bei denen die Proben unter *in operando*-/*in situ*-Bedingungen vermessen werden können. Im Gegensatz zur XP-Spektroskopie (XPS) kann bei diesen Methoden davon ausgegangen werden, dass sich der Katalysator während der Probenvorbereitung und -analyse strukturell nicht verändert.

Die in dieser Arbeit verwendete UV-Raman-Spektroskopie ist unter besonderen Aspekten zu betrachten, da die Anregungswellenlänge des Lasersystems starken Einfluss auf die apparativen Möglichkeiten dieser Untersuchungsmethode hat. Prinzipiell können zwei relevante Arten von Anregungsbereichen für die Untersuchung von getragenen Katalysatoren unterschieden werden. In der traditionellen Raman-Spektroskopie werden Laser im visuellen Emissionsbereich (Ar^+ , HeNe ect.) eingesetzt, während bei der UV-Raman-Spektroskopie neben Lasern mit festen Wellenlängen (Ar^+ , 244 nm; HeCd (325 nm) mitunter auch durchstimmbare Lasersysteme (Ti:Sa) verwendet werden. In Tabelle 3.5 ist ein Vergleich zwischen dem traditionellen Raman-System^[55], einem UV-Raman-System mit fester Laserwellenlänge in Kombination mit einem Einfach-Spektrometer (System **A**) sowie eines Dreifach-Spektrometers mit durchstimmbarer Anregungswellenlänge (System **B**) sowohl unter methodischen als auch wirtschaftlichen Gesichtspunkten dargestellt.

Tabelle 3.5.: Vergleich derzeitig verfügbarer Raman-Systeme

	Vis-Raman	UV-Raman (System A)	UV-Raman (System B)
Bedienbarkeit des Lasers	unkompliziert	unkompliziert	kompliziert
Bedienbarkeit des Spektrometers	unkompliziert	unkompliziert	kompliziert
optische Komponenten	robust	sensibel	sehr sensibel (Spezialbeschichtungen)
(Spiegel, Linsen, Strahlteiler) Abschirmen von Streulicht bzw. der Rayleigh-Linie	Notch-/Kanten-Filter	Notch-/Kanten-Filter	Stage 1 + 2 des Dreifach-Spektrometers
Variabilität in der Anregungswellenlänge	durch Laser- und Spektrometer- komponenten stark begrenzt	durch Laser- und Spektrometer- komponenten begrenzt	variabel innerhalb eines großen Wellenlängenbereichs
Spektrometer-Transmission	hoch	hoch	niedrig
Sensitivität für V_xO_y/SiO_2	ca. $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ [14]	$0,0002 \text{ Vnm}^{-2}$ [13]	$0,00005 \text{ Vnm}^{-2}$ [46]

Eine der größten Herausforderungen bei der Raman-Spektroskopie ist das Abschirmen des elastisch gestreuten (Rayleigh) vom inelastisch gestreuten Licht (Raman). Wird angenommen, dass für jedes inelastisch gestreute Photon bis zu 10^5 elastisch gestreute Photonen erhalten werden^[56], wird deutlich, wie wichtig es ist, dass die verwendeten optischen Systemkomponenten den Anforderungen gerecht werden. Darüber hinaus stellt die geringe intrinsische Sensitivität der traditionellen Raman-Spektroskopie aufgrund der in der Regel niedrigen Raman-Querschnitte gerade bei geringen Beladungsdichten eine große Herausforderung dar. Eine Möglichkeit, die Limitierungen der traditionellen Raman-Spektroskopie bei der Untersuchung von Festkörperlatalysatoren zu eliminieren, ist das Anregen mit Hilfe von UV-Licht. Diese Methode minimiert das Auftreten von Untergrundsignalen aufgrund von Fluoreszenzen. Außerdem kann mit der gezielten Anregung nahe der elektronischen Übergänge ein Resonanzeffekt induziert werden, mit dem eine Signalverstärkung um einen Faktor von 10^3 erzielt werden kann und somit die Sensitivität der Methodik erheblich zunimmt. Wie in Tabelle 3.5 dargestellt, stellt die UV-Raman-Spektroskopie einen erheblichen Mehrwert für die Charakterisierung der getragenen Katalysatoren dar.

UV-Raman-Resonanzverstärkung am Beispiel von V_xO_y /SBA-15

Am Beispiel des dispersen Vanadiumoxid-Systems werden in diesem Abschnitt sowohl die Möglichkeiten als auch die Herausforderungen der UV-Raman-Spektroskopie vergleichend zu denen der traditionellen Raman-Spektroskopie dargestellt. Die Möglichkeiten eines durchstimmbaren Lasersystems sind unter dem Aspekt der selektiven Resonanzverstärkung von hoher Bedeutung, denn durch solch ein System können gezielt Informationen hinsichtlich der Symmetrie oder Entartung einer Schwingung extrahiert werden. Hirakawa und Tsuboi^[57] haben hinsichtlich der Resonanzverstärkung von Molekülen folgende Gesetzmäßigkeit formuliert:

„If a Raman band becomes stronger when the excitation frequency is brought closer to the frequency of an electronic band, the equilibrium conformation of the molecule is distorted along the normal coordinate for the Raman band on going from the ground to the excited electronic state.“

Diese Regel formuliert sehr präzise die Ursache der Resonanzverstärkung. Eine Resonanzverstärkung wird dadurch erzeugt, dass die Anregungswellenlänge nahe der elektronischen Übergänge liegt, während die Art der Resonanzverstärkung (A-, B-, C-, D-Term) über die Auswahlregeln (Symmetrie des Grundzustandes sowie des angeregten Zustandes) der Schwingungen festgelegt ist.

Abbildung 3.12 stellt anhand eines UV-Vis-Spektrums die Möglichkeiten einer gezielten Anregung von elektronischen Übergängen für die Vanadiumoxid-Oberflächenspezies dar.

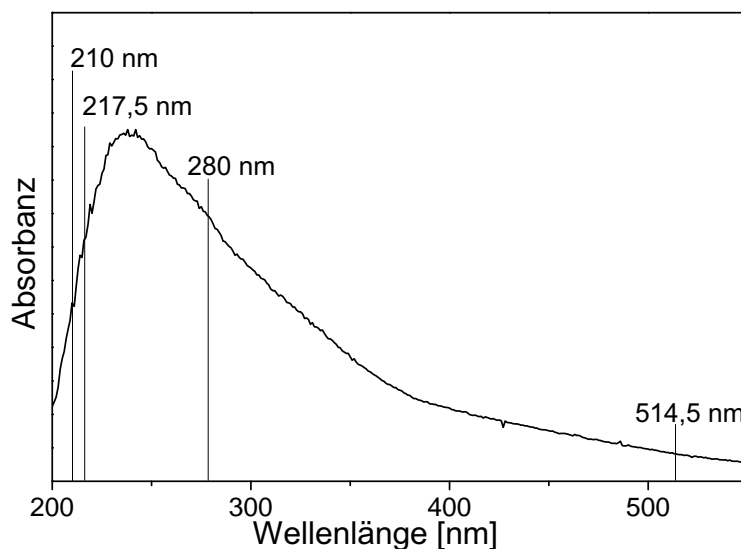


Abbildung 3.12.: UV-Vis-Spektrum einer dispersen Vanadiumoxid-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$. Die Resonanzverstärkung erfolgt z. B. durch gezielte Anregung nahe der elektronischen Übergänge im UV-Bereich. Die Linien markieren die Lage der Anregungswellenlänge bzgl. der Absorptionseigenschaften der Probe. Die Absorbanz ist gegeben durch $-\log(I/I_0)$.

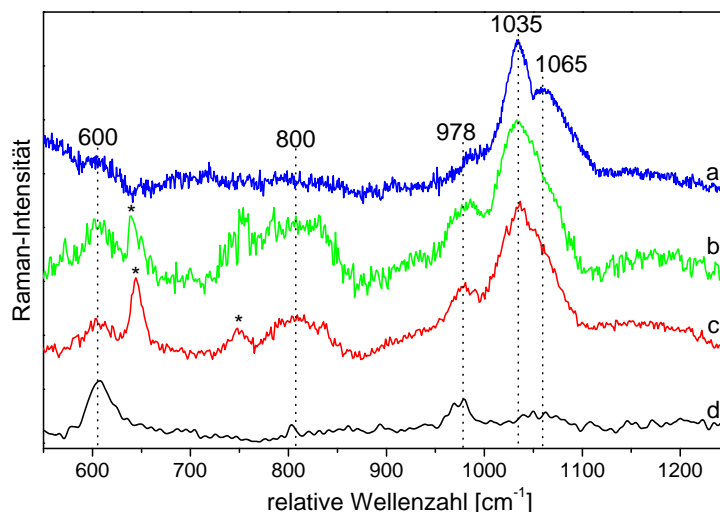


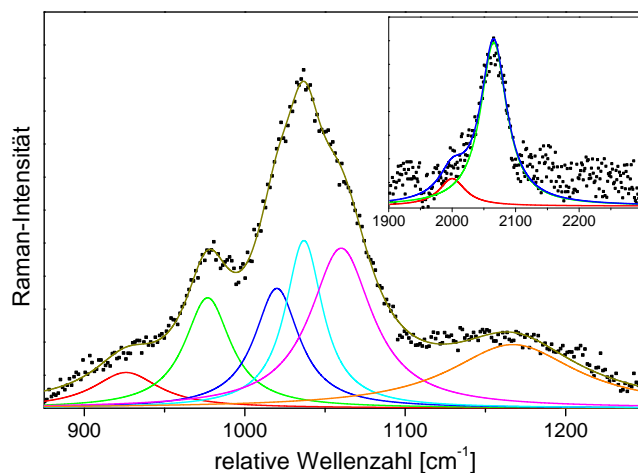
Abbildung 3.13.: Raman-Spektrum einer dispersen Vanadiumoxid-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge a) 280 nm, b) 217,5 nm, c) 210 nm d) 514,5 nm. Mit * markierte Signale können durch die optischen Komponenten erzeugte Artefakte zugeordnet werden.

Das UV-Vis-Spektrum zeigt Absorptionsbanden um 240, 280 sowie 320 nm. Über den Vergleich mit Referenzmaterialien (Na_3VO_4 und MgV_2O_8) für tetraedisch koordinierte VO_4 -Spezies kann das Bandenpaar bei 240/280 nm dem *Charge Transfer*-Übergang Sauerstoff \rightarrow Vanadium⁵⁺ zugeordnet werden.^{[58] [59] [60] [61]} Diese Banden sind starke Indikatoren für die Existenz von monomeren Vanadiumoxid-Oberflächenspezies. Die Bande bei 320 nm ist dagegen ein Indiz für die Existenz von oligomerisierten Vanadiumoxid-Spezies.^[62] Der Vergleich zwischen den Absorptionsbanden der Oberflächenspezies und den in Abbildung 3.12 dargestellten Lagen der Anregungswellenlänge verdeutlicht das Potential der UV-Raman Spektroskopie. Mit der gezielten Anregung nahe der Absorptionsbanden bei 240, 295 bzw. 320 nm kann die Oberflächenspezies selektiv resonanzverstärkt werden, sodass neben einer Signalverstärkung auch resonanzspezifische Effekte induziert werden können (Obertöne und Kombinationsbanden).^{[63] [29] [20]}

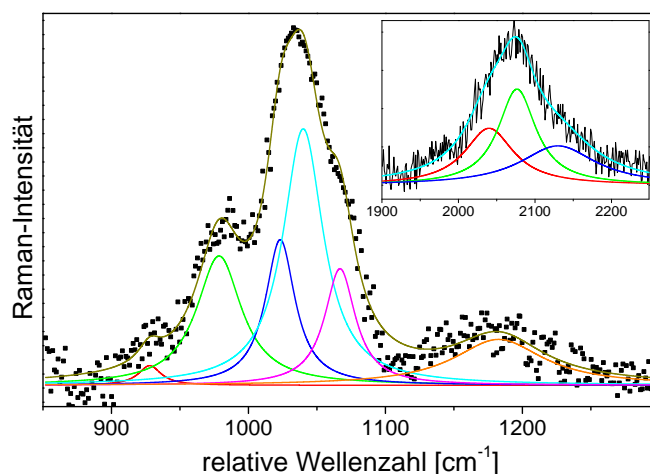
Aus physikalischer Sicht steigt die Polarisierbarkeit α_{ij} bei der Anregung nahe der elektronischen Übergänge stark an, sodass als Folge der Wirkungsquerschnitt deutlich erhöht wird und es zu einer Signalverstärkung gegenüber nichtresonanter Anregung kommt (vgl. Gleichung 2.4 in Kapitel 2.1). Die in Abbildung 3.13 dargestellten Spektren stellen deutlich die Vorteile der UV-Raman-Spektroskopie gegenüber der traditionellen Raman-Spektroskopie dar. Spektren mit einer Anregungswellenlänge nahe der elektronischen Übergänge (a–c) haben im charakteristischen Bereich $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ eine deutlich höhere Signalintensität als bei einer Anregung unter nichtresonanten Bedingungen (siehe Abbildung 3.12). Im Vergleich der resonanzverstärkten mit den nicht resonanzverstärkten Signalen ist deutlich eine unsymmetrische Bande mit einem Intensitätsmaximum bei 1035 cm^{-1} zu erkennen, was auf die charakteristischen Schwingungen der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies hinweist.^{[29] [64] [65] [65] [13]} Das Spektrum der der nichtresonanten Anregung zeigt neben den charakteristischen Banden des SiO_2 -Trägers^{[12] [58] [66] [14]} bei 490, 601 sowie 980 cm^{-1} keine charakteristische Bande der Oberflächenspezies bei 1035 cm^{-1} . Durch die gezielte Resonanzverstärkung der Oberflächenspezies kann die Sensitivität der Methode deutlich gesteigert werden. Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen wird sich zeigen, dass Beladungsdichten von $0,00005\text{ Vnm}^{-2}$ unter Resonanzbedingungen nachweisbar sind und zu neuen Erkenntnissen hinsichtlich der Struktur von getragenen Katalysatoren über einen weiten Beladungsbereich sowohl unter hydratisierten als auch dehydratisierten Bedingungen führen können.

In den Übersichtsspektren aus Abbildung 3.13 können bereits signifikante Unterschiede in der Struktur der charakteristischen Banden erkannt werden. Die Bande der Si-OH-Schwingung (980 cm^{-1})^[67] zeigt, dass die Intensität dieser Bande deutlich von der Anregungswellenlänge abhängt und bei 210 und 217,5 nm die größten Resonanzeffekte aufweist. Des Weiteren ist eine deutliche Signalverstärkung der Bande um 1065 cm^{-1}

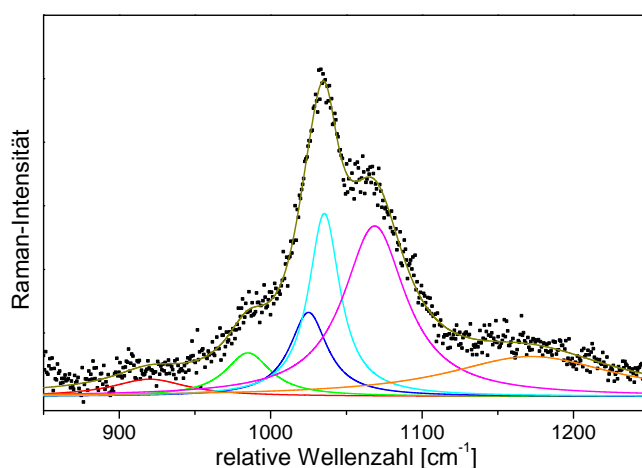
aufgrund der Resonanzverstärkung zu erkennen. Diese Bande wird in der Literatur häufig der *out of phase*-V-O-Si-Schwingung^{[68] [69] [13] [70]} zugeordnet.



(a) Anregungswellenlänge $\lambda = 210$ nm



(b) Anregungswellenlänge $\lambda = 217,5$ nm



(c) Anregungswellenlänge $\lambda = 280$ nm

Abbildung 3.14.: Peakfitanalyse von sechs Lorentz-förmigen Peaks bei $(930 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(978 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, $(1020 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(1035 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(1065 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ sowie $(1150 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$

Aus den Peakfitanalysen der charakteristischen Schwingungen im Bereich $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 3.14 geht hervor, dass unter vergleichbaren Messbedingungen die relativen Peakintensitäten deutlich voneinander abweichen. So kann für das Bandenpaar bei $1020/1035\text{ cm}^{-1}$ bei Anregungswellenlängen im tiefen UV (vgl. Abbildung 3.14a) eine deutliche Resonanzverstärkung nachgewiesen werden, was mit UV-Raman-Untersuchungen von $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[63] und VO_x/SiO_2 ^[13] übereinstimmt, bei denen jeweils von einer monomeren Vanadiumoxid-Oberflächenspezies (VO_x) ausgegangen wird. Dieses Ergebnis ist völlig konsistent mit den Aussagen von Hirakawa und Tsuboi^[57] und den Ergebnissen der UV-Vis-Messungen aus Abbildung 3.12. Wie in der Literatur beschrieben,^{[13] [63]} handelt es sich bei einer $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingung um eine totalsymmetrische Schwingung, bei der nach den Auswahlregeln der Resonanzbedingungen auf Basis eines zweiatomigen Oszillators und der Verwendung eines Modells, dem Morse-Oszillator, Obertonschwingungen auftreten können. Die Teilabbildung rechts oben in Abbildung 3.14a sowie Abbildung 3.14b stellt den Bereich der Obertonschwingungen dar ($1900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$), in dem die Obertöne (2040 cm^{-1} und 2070 cm^{-1}) der Fundamentalschwingungen (1020 cm^{-1} und 1035 cm^{-1}) der Banden identifiziert werden können. Eine A-Term-Resonanzverstärkung basiert auf der Frank-Condon-Näherung. Bei einem Frank-Condon-Übergang handelt es sich um einen vertikalen elektronischen Übergang ohne Änderung der Atomkernpositionen. Damit der A-Term nicht null wird, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: (i) Das Übergangsdipolmoment darf nicht null sein, d. h., der elektronische Übergang muss Dipol-erlaubt sein. (ii) Die Anregungswellenlänge muss nahe einem CT-Übergang sein (bzw. nahe einer $\pi - \pi^*$ -Absorption).^{[71] [63]} Aus Symmetriegründen können diese Bedingungen nur für symmetrische Schwingungen erfüllt werden. Fundamentalschwingungen nichtsymmetrischer Schwingungen können über die UV-Raman-Spektroskopie ebenfalls resonanzverstärkt werden. Hierbei wird von einer B-Term-Resonanzverstärkung ausgegangen, die in der Regel deutlich kleiner als die A-Term-Resonanzverstärkung ist und eine relevante Verstärkung nur solcher Fundamentalschwingungen erwirkt, bei denen die Bedingungen der A-Term-Resonanzverstärkung nicht erfüllt sind und der Term null wird.^[31] Bei einer B-Term-Verstärkung (nichtsymmetrische Schwingung bei 1065 cm^{-1}) kommt es ebenfalls zu einer Resonanzverstärkung der Fundamentalschwingung, jedoch nicht zu einer Obertonschwingung. Dies wird aus den Abbildungen 3.14c und 3.14a deutlich, in denen sich die relativen Intensitäten der Fundamentalschwingungen für die Probe bei einer Anregungswellenlänge von 280 nm deutlich zu Gunsten der Schwingung bei 1065 cm^{-1} verschieben. Mit Hilfe der gezielten Anregung im UV-Bereich können Molekülschwingungen selektiv resonanzverstärkt werden. Neben einer Erhöhung der Sensitivität ist auch eine Analyse der Symmetrie der Schwingung möglich. Daher bietet die Resonanz-Raman-

Spektroskopie eine sehr gute Möglichkeit für die Untersuchung von Festkörperkatalysatoren wie $V_xO_y/SBA-15$ und $Ti_xO_y/SBA-15$.

3.4 UV-Vis-Spektroskopie

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, ist es mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie möglich, Informationen sowohl über die Symmetrie als auch über den Polymerisationsgrad der Oberflächenspezies zu erhalten. Die UV-Vis-Messungen wurden in einem Spektralbereich zwischen 200–1000 nm mit UV-Vis-Spektrometer der Firma Avantes durchgeführt. Als Lichtquellen (AvaLight DHS) werden eine Deuterium-Lampe für den UV-Bereich sowie einer Halogenlampe für den Vis-NIR-Spektralbereich verwendet. Das Spektrometer (AvaSpec ULS 2048) besitzt ein Gitter mit einer Gitterkonstante von 300 N/mm. Als Detektor dient eine CCD-Kamera mit 2048 Pixeln, welche in Kombination mit dem verwendeten Gitter eine spektrale Auflösung von 2.4 nm erreicht.

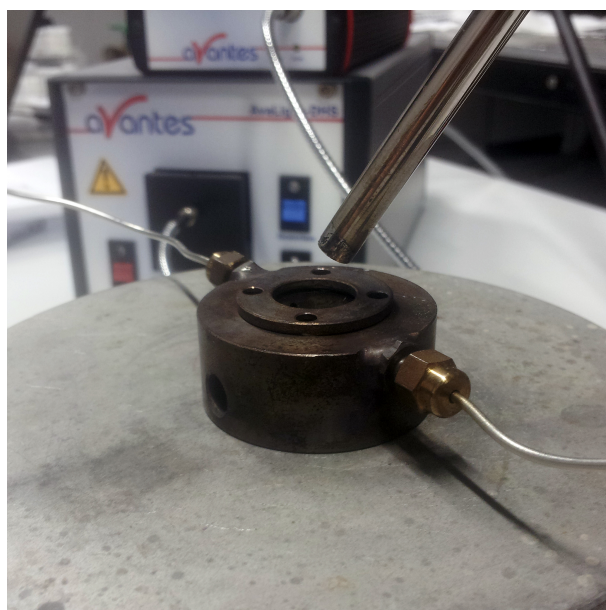


Abbildung 3.15.: Experimenteller Aufbau für die UV-Vis-Spektroskopie

Abbildung 3.15 stellt den experimentellen Aufbau der *in situ*-Zelle für die Aufnahme von UV-Vis-Spektren dar. $V_xO_y/SBA-15$ bzw. $Ti_xO_y/SBA-15$ wurde sowohl unter hydratisierten Bedingungen als auch unter dehydratisierten Bedingungen untersucht. Für die Dehydratisierung wurden die Materialien unter synthetischer Luft (N_2/O_2 : 80/20 %) für 1 h bei 450 °C behandelt, anschließend nach Abkühlen ebenfalls unter synthetischer Luft bei Raumtemperatur spektroskopisch vermessen. Die Messzeit der Materialien variierte je nach Vanadiumoxid- bzw. Titanoxid-Beladungsdichte von 20 s–6 min. Die Auswertung der Absorptionsspektren erfolgte über eine Darstellung, bei der die Absorbanz in Abhän-

gigkeit des eingestrahnten Lichts aufgetragen wird. Die Absorbanz ist eine einheitliche Größe, die über den eigentlichen Messparameter, die Transmission, und den Zusammenhang $A = -\log(I/I_0)$ berechnet werden. Für die Berechnung der Kantenenergie, mit der eine Abschätzung des Oligomerisierungsgrads der Oberflächenspezies möglich ist, wird eine Darstellung der Form $F(R_\infty \cdot h\nu)^{1/\eta}$ über $h \cdot \nu$, mit $\eta = 2$ verwendet, da es sich hierbei um einen direkten Übergang handelt. Für die Reflektanz gilt der hier betrachteten Proben gilt der folgende Zusammenhang auf Basis der Kubelka-Munk-Theorie.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{(2R_\infty)} \quad (3.3)$$

Die energetische Darstellung eines Transmissionsspektrums, so wie es in Abbildung 3.16 dargestellt ist, ermöglicht über eine lineare Interpolation der Absorptionsspektren und den Schnittpunkt der X-Achse eine Abschätzung der Kantenenergie der Oberflächenspezies. Mit Hilfe dieser Daten kann eine Abschätzung über die Koordinierung der Oberflächenspezies getroffen werden.

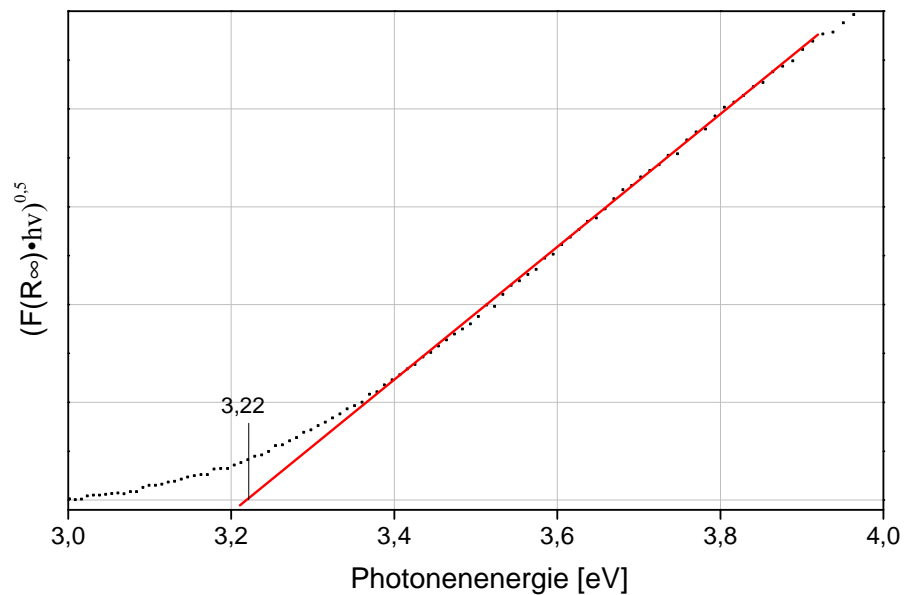


Abbildung 3.16.: Berechnung der Kantenenergie am Beispiel einer dispersen Vanadiumoxid-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$

3.5 Infrarot-Spektroskopie

Die *in situ*-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie an V_xO_y /SBA-15 sowie Ti_xO_y /SBA-15 wird in der vorliegenden Arbeit für den Nachweis von Si-OH-, V-OH- und Ti-OH-Schwingungen der Oberflächenspezies verwendet. Mit Hilfe dieser Informationen können Rückschlüsse auf die detaillierte Struktur der Oberflächenspezies gezogen werden. Die Untersuchungen wurden an einem Spektrometer der Firma Bruker (Modell: Vertex 70) durchgeführt. Für die Signalaufnahme wurde ein MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride-Beschichtung) verwendet, der eine spektrale Auflösung von bis zu $0,5\text{ cm}^{-1}$ im Bereich $900\text{--}4300\text{ cm}^{-1}$ ermöglicht. Für die *in situ*-Messungen wurden die Proben in eine Hochtemperaturzelle der Firma Harrick eingebaut und unter synthetischer Luft (N_2/O_2 : 80/20 %) für 1 h bei 450°C dehydratisiert. Anschließend wurden die Proben ebenfalls unter synthetischer Luft (N_2/O_2 80/20 %) auf Raumtemperatur abgekühlt und spektroskopisch mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} vermessen. Für ein Spektrum wurden je 50 Scans im Bereich von $900\text{--}4300\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Vor den Messungen wurde jeweils ein Hintergrundspektrum des leeren Probenbehälters gemessen, um die Einflüsse der Umgebung sowie die des CaF_2 -Fensters zu berücksichtigen.

3.6 Stickstoff-Adsorption und -Desorption

Stickstoffadsorptions-/Desorptionsuntersuchungen an SBA-15, V_xO_y /SBA-15 und Ti_xO_y /SBA-15 wurden an einer Apparatur vom Typ NOVA 3000e von Quantachrome bei 77 K durchgeführt. Vor den Messungen wurden die Proben für 24 h bei 150°C ausgeheizt. Für die Oberflächen- bzw. Porositätsmessungen wurden in dem vorgegebenen Messbereich 18 bzw. 30 Messpunkte aufgenommen. Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche der mesoporösen Materialien wurde eine Querschnittsfläche von $13,5\text{ \AA}^{[33]}$ der adsorbierenden N_2 -Spezies angenommen. Für jeden Messpunkt P/P_0 wurde das thermodynamische Gleichgewicht 120 Sek. (Adsorption) bzw. 60 Sek. (Desorption) gehalten, bevor der nächste Messpunkt vermessen wurde. Aus den erhaltenen Isothermen kann mit Hilfe einer Multi-Punkt-Analyse sowohl die spezifische BET-Oberfläche als auch das BJH-Porenvolumen bzw. der BJH-Porendurchmesser berechnet werden.

4 Synthese und Charakterisierung der Oberflächenspezies

4.1 Charakterisierung und Tabellierung der V_xO_y /SBA-15- und Ti_xO_y /SBA-15-Proben

Mit Hilfe der Stickstoff-Adsorption/ Desorption lassen sich Informationen über die spezifische Oberfläche, die Porengrößenverteilung, den Porendurchmesser sowie das Porenvolumen der Proben gewinnen. Die in Tabelle 4.1 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die spezifische Oberfläche der reinen SBA-15-Proben bei gleicher Synthesemethode signifikant differieren können. Die Gründe für die Abweichungen in den charakteristischen Größen liegen in der Komplexität des hergestellten Materials. Verschiedene Studien haben bereits eindeutig gezeigt, dass die Wahl des Lösungsmittels (Wasser bzw. Ethanol),^[72] welches für das Herauswaschen des Polymers verwendet wird, Einfluss auf die Form der Poren haben kann.^[72] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die hexagonal angeordneten Poren durch Mikroporen miteinander verbunden sein können, was ebenfalls die charakteristischen Parameter beeinflussen kann.^[72]

In Tabelle 4.1 ist eine Tendenz zur Verringerung der spezifischen Oberfläche der SBA-15-getragenen V_xO_y - bzw. Ti_xO_y -Proben mit steigender Beladungsdichte zu erkennen (z. B. $720 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für $0,00001 \text{ Vnm}^{-2}$ gegenüber $517 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$). Sowohl Vanadium als auch Titan bilden während des Syntheseprozesses monomere bzw. oligomere Strukturen auf der Oberfläche des Trägermaterials aus. Daher sinkt mit steigender Vanadiumoxid- bzw. Titanoxid-Beladung die spezifische Oberfläche bzw. der Porendurchmesser des SiO_2 -Trägers. Tabelle 4.1 enthält die Werte der charakteristischen Parameter der Proben, den Porendurchmesser D_p , das Porenvolumen V_p sowie die spezifische Oberfläche.

Tabelle 4.1.: Übersicht der BET-Oberfläche, des Porendurchmesser sowie des Porenvolumens gemäß der Stickstoff-Adsorptions-/Desorptionsmessung

Beladung [V nm^{-2}]	A_p [m^2g^{-1}]	D_p [nm]	V_p [cm^3g^{-1}]
reines SBA-15 #1	750	7,4	0,694
reines SBA-15 #2	657	6,8	0,72
0,00001 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	720	7,4	0,63
0,00005 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	722	7,5	0,65
0,0001 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	709	7,4	0,64
0,0005 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	725	7,4	0,65
0,001 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	717	7,4	0,65
0,005 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	719	7,4	0,64
0,01 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	612	7,0	0,64
0,05 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	615	7,0	0,64
0,1 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	615	6,5	0,55
0,7 V nm^{-2} /SBA-15(#1)	517	7,0	0,60
0,0001 Ti nm^{-2} /SBA-15(#2)	650	6,9	0,66
0,001 Ti nm^{-2} /SBA-15(#2)	678	7,4	0,68
0,005 Ti nm^{-2} /SBA-15(#2)	619	7,4	0,70
0,01 Ti nm^{-2} /SBA-15(#2)	620	7,4	0,71
0,05 Ti nm^{-2} /SBA-15(#2)	613	7,0	0,71
0,1 Ti nm^{-2} /SBA-15(#2)	623	6,9	0,69
0,7 Ti nm^{-2} /SBA-15(#2)	609	7,0	0,64

Aus Tabelle 4.1 ist für die Probe $0,1 \text{ V nm}^{-2}$ eine deutliche Unstetigkeit in der oben beschriebenen Tendenz sowohl für den Porendurchmesser als auch für das Porenvolumen zu erkennen. Diese Werte liegen deutlich unterhalb der Werte für die Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ V nm}^{-2}$. Diese Inkonsistenzen wurden bei der Interpretation der spektroskopischen Daten berücksichtigt.

4.2 Spektroskopische Charakterisierung der V_xO_y /SBA-15-Oberflächenspezies

4.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Im folgenden Abschnitt wird auf Basis der UV-Vis-Absorptionsspektroskopie die Vanadiumoxid-Oberflächenspezies sowohl unter hydratisierten als auch unter dehydratisierten Bedingungen untersucht. Auf Basis von *Charge Transfer*-Übergängen können

u. a. Indizien zur Bestimmung der Koordination der Vanadiumoxidspezies auf dem SiO_2 -Träger gesammelt werden. Mit Hilfe der Ergebnisse der UV-Vis-Messungen ist es daher möglich, anhand der Beladungsdichte zwischen einer monomeren, einer oligomeren und einer polymeren Oberflächenspezies zu unterscheiden.

4.2.1.1 Analyse der hydratisierten V_xO_y /SBA-15-Oberflächenspezies

Abbildung 4.1 stellt die Ergebnisse der UV-Vis-Absorptionsspektroskopie an V_xO_y /SBA-15-Proben ($0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ – $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$) unter hydratisierten Bedingungen dar. Die Detektionsgrenze der UV-Vis-Spektroskopie ist durch das Absorptionsvermögen der zu untersuchenden Proben festgelegt. Für die Vanadiumoxid-Spezies unter hydratisierten Bedingungen liegt die Detektionsgrenze bei ca. $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$.

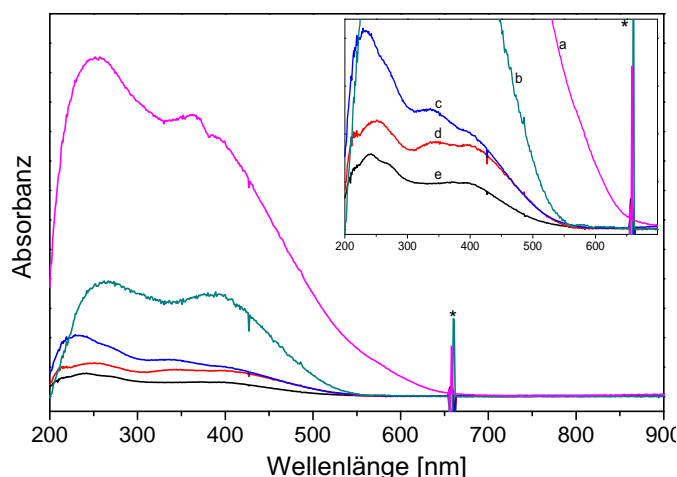


Abbildung 4.1.: UV-Vis-Spektren der hydratisierten V_xO_y /SBA-15-Oberflächenspezies: a) $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ b) $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ c) $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ d) $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$ e) $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$. Rechts oben in der Abbildung ist eine vergrößerte Ansicht der Proben c–e dargestellt. Das mit * markierte Artefakt kann der Apparatur zugewiesen werden.

Aus den Ergebnissen der UV-Vis-Spektroskopie lassen sich Informationen über die Struktur der Oberflächenspezies extrahieren. Hierbei sind insbesondere *Charge Transfer*-Übergänge (CT) Sauerstoff \rightarrow Vanadium ein Indikator für die Koordination des V^{5+} -Zentrums. Im Allgemeinen führt eine Erhöhung der Koordinationszahl (Oligomerisierung/Polymerisierung der Oberflächenspezies) zu einer Rotverschiebung.^{[73] [74] [14]} Unabhängig von der V_xO_y -Beladungsdichte werden Absorptionsbanden bei 240–250, 270, 337 sowie 390–420 nm nachgewiesen. Durch Vergleich mit den Ergebnissen der dehydratisierten Spezies aus Abbildung 4.2 lässt sich die Bande bei 390–420 nm als eine charakteristische Bande von adsorbiertem Wasser identifizieren, wohingegen die Banden bei 240–250, 270 sowie 337 nm charakteristisch für die V_xO_y -Oberflächenspezies sind.

Basierend auf Ergebnissen der Referenzmaterialien $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ und Na_3VO_4 kann das Bandenpaar 240–250/270 nm einer tetraedrischen monomeren Spezies (T_d -Symmetrie) zugeordnet werden. Die Verschiebung von 240 nach 250 nm für die Proben mit den höheren Beladungsdichten (0,1 und $0,7 \text{ V/nm}^2$) ist dabei möglicherweise ein Indiz für eine Oligomerisierung der Oberflächenspezies.^{[59] [75] [76] [60] [61]} Das Auftreten einer Absorptionsbande bei 337 nm ist nach Marumo^[62], der seine Messungen an den Referenzmaterialien NH_4VO_3 und NaVO_3 vornahm, ein Zeichen für polymerisierte V_xO_y -Spezies (O_h -Symmetrie).

Auf Basis der experimentellen Untersuchungen könnte beladungsunabhängig eine Absorptionsbande bei 337 nm angenommen werden, die auf eine Oligomerisierung der Oberflächenspezies hindeuten würde, jedoch ist diese Aussage aufgrund der dominierenden Banden des adsorbierten Wassers bei 390–420 nm nicht zweifelsfrei zu treffen.

4.2.1.2 Analyse der dehydratisierten $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Oberflächenspezies

Abbildung 4.2 stellt die Ergebnisse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben unter dehydratisierten Bedingungen dar. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Banden, welche bereits adsorbiertem Wasser zugeordnet werden konnten, bei 390–420 nm nicht mehr bestehen. Die dominierenden Signale der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben befinden sich zum einen bei 240/280 nm, was auf eine tetraedrisch koordinierte monomere Majoritätsspezies hinweist, und zum anderen um 320 nm, was eine oligomerisierte Oberflächenspezies kennzeichnet.

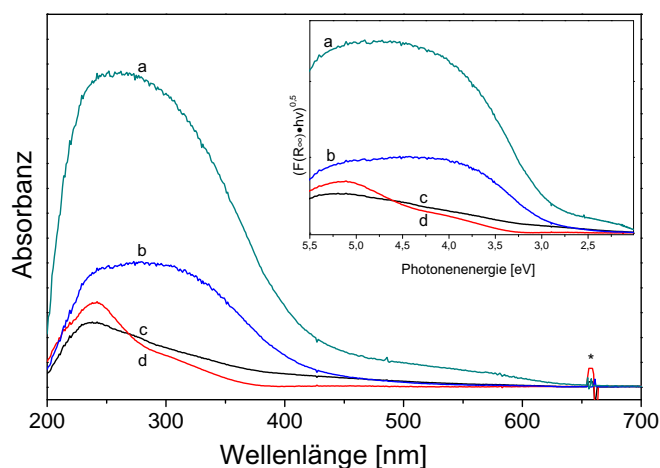


Abbildung 4.2.: UV-Vis-Spektrum der dehydratisierten $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben. a) $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ b) $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ c) $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ d.) $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$. Die UV-Vis-Messdaten sind in der Teilabbildung rechts oben in energetischen Einheiten $(F(R_\infty)h \cdot \nu)^{0.5}$ als Funktion der Photonenenergie $h \cdot \nu$ aufgetragen. Das mit * markierte Artefakt kann der Apparatur zugeordnet werden.

Die Teilabbildung in Abbildung 4.2 stellt die UV-Vis-Messergebnisse in der Form $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{0,5}$ als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ dar, die eine Bestimmung der Bandkantenenergie der Oberflächenspezies ermöglicht. In Tabelle 4.2 sind die aus den UV-Vis-Messdaten bestimmten Werte der Bandkantenenergie dargestellt.

Tabelle 4.2.: Aus den UV-Vis-Messdaten bestimmten Bandkantenenergien der Proben mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$, $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$, $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ sowie $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$

$0,7 \text{ Vnm}^{-2}$	$0,1 \text{ Vnm}^{-2}$	$0,05 \text{ Vnm}^{-2}$	$0,01 \text{ Vnm}^{-2}$
$(2,0 \pm 0,05) \text{ eV}$	$(2,75 \pm 0,05) \text{ eV}$	$(3,0 \pm 0,05) \text{ eV}$	$(3,25 \pm 0,05) \text{ eV}$

Wachs et al.^[77] sowie Walter^[78] haben mit Hilfe der Bandkantenenergie des LMCT-Übergangs der Vanadiumoxid-Proben und geeigneter Referenzmaterialien (Mono-, Meta- und Orthovanadate sowie polymeren und kristallinen Vanadaten) einen linearen Zusammenhang (Covalent Bond Number, CVB) zwischen der Bandkantenenergie und der Anzahl der V-O-V-Bindungen postuliert.

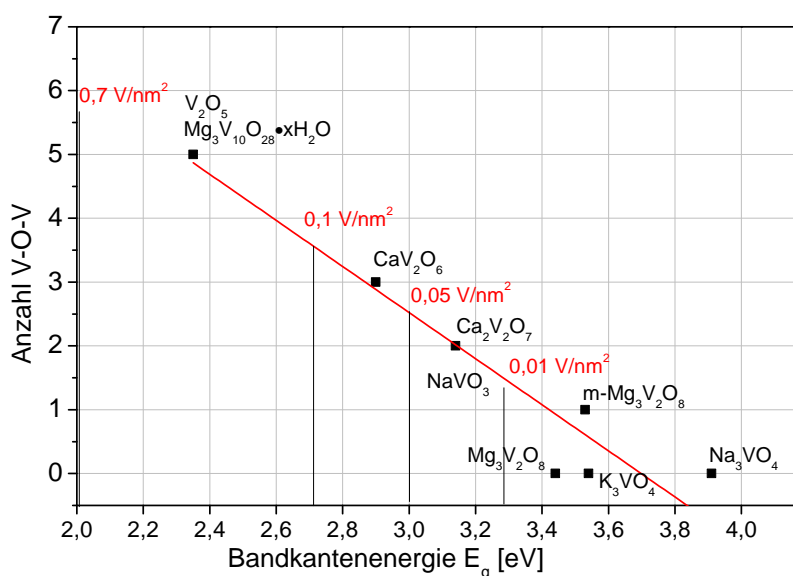


Abbildung 4.3.: Anzahl der V-O-V-Bindungen als Funktion der Bandkantenenergie (E_g) ausgewählter Referenzmaterialien sowie der dispersen Vanadiumoxid-Proben

Der in der Abbildung 4.3 dargestellte lineare Zusammenhang zwischen der Anzahl der V-O-V-Bindungen und der Bandkantenenergie ermöglicht eine Abschätzung des Oligomerisierungsgrads der Vanadiumoxid-Proben. Die Werte der dispersen Vanadiumoxid-Proben liegen im Bereich 2,0–3,25 eV, was nach dem CVB einer Oligomerisierung von 1–3 V-O-V-Bindungen entspricht. Aus den UV-Vis-Daten der dehydratisierten Vanadiumoxid-Spezies (siehe Abbildung 4.2) ist deutlich die Existenz von zwei Absorptionsbanden, bei 240 nm

sowie 300–320 nm, zu erkennen, was auf die Koexistenz von tetraedrisch koordinierten Monomeren und Oligomeren hinweist.^{[59] [75] [76] [60] [61]} Die Bandkantenbestimmung anhand der UV-Vis-Spektren berücksichtigt ausschließlich die energetisch niedrigste Bandkante und vernachlässigt die Bandkante der energetisch höheren Spezies. Dies ist insbesondere bei der Proben mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ von Bedeutung, da hier die Existenz verschiedenartig koordinierter Oberflächenspezies angenommen, und in die Interpretation eingebunden werden muss. Aus der Berechnung der Bandkantenenergie aus den UV-Vis-Daten ergibt sich eine beladungsabhängige Oligomerisierung der Oberflächenspezies. Hierbei ist insbesondere der CVB ein Indiz für die Zunahme an V-O-V-Bindungen der Oberflächenspezies. Die Messungen haben weiterhin gezeigt, dass unabhängig von der Beladungsdichte nicht von der alleinigen Existenz einer monomeren Spezies ausgegangen werden kann, sondern schon bei geringen Beladungsdichten eine Oligomerisierung stattfindet.

4.2.2 FT-IR-Spektroskopie

Eine gängige Methode für den Nachweis von Oberflächenhydroxylgruppen stellt die FT-IR-Spektroskopie dar, mit der in einer Vielzahl von Untersuchungen sowohl Si-OH-Gruppen^[79] als auch V-OH-Gruppen^{[80] [81] [82] [14] [83] [84]} nachgewiesen werden konnten. Für die Bestimmung der detaillierten Struktur der Oberflächenspezies ist der Nachweis der Existenz von V-OH-Gruppen unter dehydratisierten Bedingungen von großem Interesse. Launay et al.^[66] haben anhand von Untersuchungen unter oxidativen Umgebungsbedingungen die Existenz von V-OH-Gruppen an SiO_2 -getragenen Vanadiumoxid (Beladungsdichte: 2,1 wt%) bei 3660 cm^{-1} nachweisen können. Hierbei wurde die korrespondierende Bande durch die sukzessive Hinzugabe von Wasser nachgewiesen. Aus den experimentellen Daten wurde auf die Entwicklung von V-OH-Bindungen in einer wasserhaltigen Atmosphäre geschlossen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass die Bildung von V-OH zu Gunsten einer ankernden V-O-Si-Bindung unter dehydratisierten Bedingungen ebenfalls möglich ist. Abbildung 4.4 stellt die Ergebnisse der FT-IR-Messungen unter dehydratisierten Bedingungen für reines SBA-15 (schwarze Kurve) sowie für $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ (rote Kurve) im Bereich $700\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 4.4a) und im Bereich $3300\text{--}3780 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 4.4b) dar. Der Bereich um $3300\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ ist für die Analyse der Hydroxyl-Gruppen bedeutend, da in diesem Bereich sowohl Si-OH als auch V-OH nachgewiesen werden können. Wie in Abbildung 4.4b dargestellt, tritt für beide Proben ein dominantes Signal bei 3740 cm^{-1} auf, welches die Existenz von Si-OH-Gruppen nachweist.^[79] Des Weiteren ist für die getragene Vanadiumoxid-haltige Probe ein intensitätsschwaches Signal bei 3658 cm^{-1} zu erkennen, welches jedoch eindeutig einer V-OH-Gruppe zugeordnet wer-

den kann.^{[80] [81] [82] [14] [83] [84]} Anders als bei Nguyen et al.^[84] und Launay et al.^[66] tritt dieses Signal auch unter dehydratisierten Bedingungen auf, was die Existenz von V-OH-Bindungen vermuten lässt. Im Spektralbereich 700–1200 cm⁻¹, dargestellt in Abbildung 4.4b, können die Absorptionsbanden bei 840, 978 sowie 1050 cm⁻¹ nach Vansant^[4] dem SiO₂-Träger zugeordnet werden.

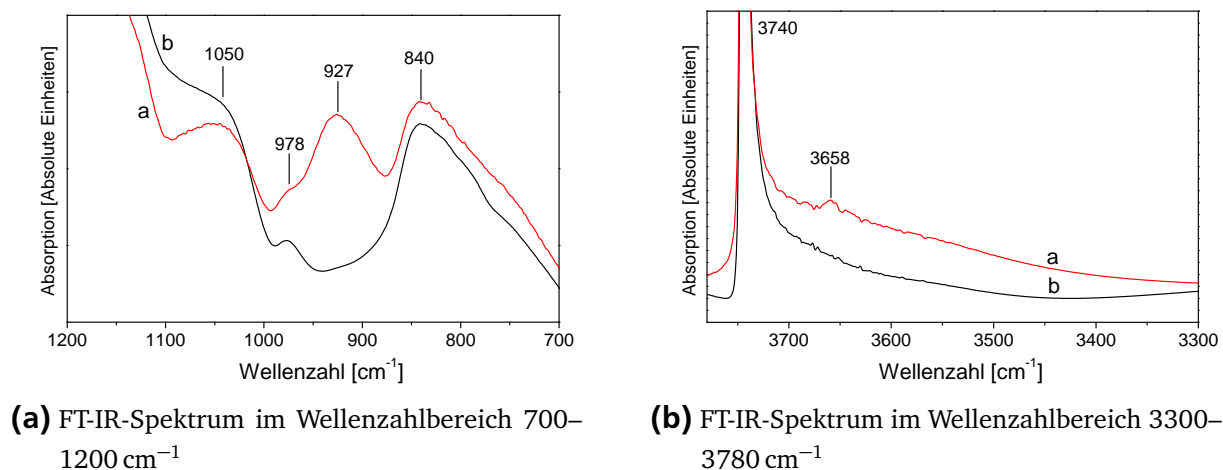


Abbildung 4.4.: FT-IR-Spektren von V_xO_y/SBA-15 mit einer Beladungsdichte von (a) 0,7 Vnm⁻² und (b) reinem SBA-15 unter dehydratisierten Bedingungen

Dabei handelt es sich um OH-Biegeschwingungen (840 cm⁻¹), Si-OH-Streckschwingungen (978 cm⁻¹) sowie asymmetrische Si-O-Si-Schwingungen des SiO₂-Gitters (1050 cm⁻¹). Für die Vanadiumoxid-getragene Probe (rote Kurve) ist deutlich eine weitere Bande um 927 cm⁻¹ zu erkennen. Diese Bande kann im Einklang mit der Literatur^{[85] [28]} einer IR-aktiven V-O-Si-Schwingung zugeordnet werden.

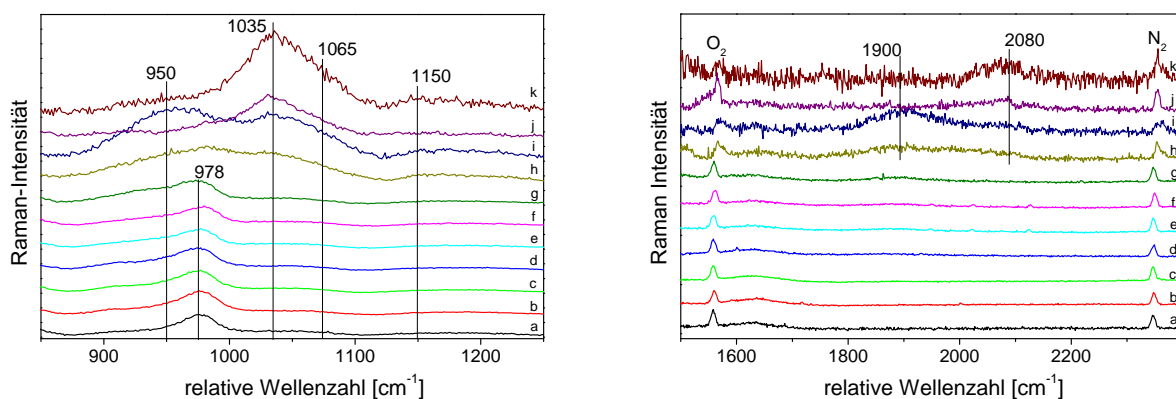
4.2.3 UV-Raman-Spektroskopie bei 217,5 nm

Durch gezielte Anregung im Bereich der elektronischen Übergänge der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies können Normalmoden der Oberflächenspezies im Rahmen der Auswahlregeln gezielt resonanzverstärkt werden. Wie bereits in der Literatur festgestellt,^{[13] [63] [86] [29]} ist insbesondere das Auftreten von Obertönen für die Interpretation der Normalmoden von großer Bedeutung und kann zu neuen Erkenntnissen hinsichtlich der Struktur der Oberflächenspezies unter hydratisierten/dehydratisierten Bedingungen führen. Die Vergleichbarkeit der UV-Raman-Spektren wird mit Hilfe einer Absorptionskorrektur und einer Normierung auf eine von der Vanadiumoxidspezies unabhängige Bande sichergestellt. Die Absorptionskorrektur dient dazu, beladungsabhängige Veränderungen der Absorptionseigenschaften zu korrigieren. Hierbei werden die Daten der Vanadiumoxid-haltigen Proben nach Kuba et al.^[87] und Tinnemans et al.^[88] über

einen Korrekturfaktor angepasst, der aus den individuellen Absorptionsdaten der UV-Vis-Messungen der Proben berechnet wird. In einer anschließenden Normierung der Spektren auf eine innerhalb der Messreihe konstante Bande bei 800 cm^{-1} (longitudinal-optischen/transversal-optischen Phononen-Bande) werden apparative Toleranzen bei der Justage innerhalb der Messreihe (Fokussierung auf die Probe) ausgeglichen. Mit den hier beschriebenen Korrekturen ist es möglich, eine Vergleichbarkeit der Proben über einen sehr ausgedehnten Bereich unterschiedlicher Beladungsdichten ($0,00001\text{--}0,7\text{ Vnm}^{-2}$) herzustellen, um strukturelle Änderungen innerhalb der Messreihe nachweisen zu können.

4.2.3.1 Untersuchung der V_xO_y -Spezies unter hydratisierten Bedingungen

Im Fokus der Forschung stand bislang vor allem die Struktur der Vanadiumoxid-Spezies unter dehydratisierten Bedingungen, während ihre Struktur unter hydratisierten Bedingungen in der Vergangenheit weitaus weniger Aufmerksamkeit erhielt. [63] [89] [90] Die Struktur der hydratisierten Oberflächenspezies ist für katalysierte Reaktionen in Wasserdampf-atmosphäre von großer Bedeutung, wohingegen die Struktur der Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen in einer wasserfreien Atmosphäre angenommen wird. Erstere kann wertvolle Informationen über die Affinität zu einer Oligomerisierung bzw. die Bildung von Hydroxylgruppen bieten. Abbildung 4.5 stellt UV-Raman-Spektren sowohl im Bereich der Fundamentalschwingungen (4.5a) als auch im Bereich der Obertonschwingungen (4.5b) dar.



(a) UV-Raman-Spektren der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter hydratisierten Bedingungen im Spektralbereich der Fundamentalschwingungen

(b) UV-Raman-Spektren der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter hydratisierten Bedingungen im Spektralbereich der Obertonschwingungen

Abbildung 4.5.: UV-Raman-Spektren der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben unter hydratisierten Bedingungen: a) 0 Vnm^{-2} , b) $0,00001\text{ Vnm}^{-2}$, c) $0,00005\text{ Vnm}^{-2}$, d) $0,0001\text{ Vnm}^{-2}$, e) $0,0005\text{ Vnm}^{-2}$, f) $0,001\text{ Vnm}^{-2}$, g) $0,005\text{ Vnm}^{-2}$, h) $0,01\text{ Vnm}^{-2}$, i) $0,05\text{ Vnm}^{-2}$, j) $0,1\text{ Vnm}^{-2}$, k) $0,7\text{ Vnm}^{-2}$

Zur besseren Übersicht werden die Spektren in Abbildung 4.5 in einer gestapelten Darstellung gezeigt. Die experimentellen Daten der getragenen Vanadiumoxid-Proben weisen zwei deutliche Effekte auf:

(i) Ab einer Beladungsdichte von $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$ entwickelt sich eine Bande bei ca. 1035 cm^{-1} , der um 2040 cm^{-1} aufgrund einer Resonanzverstärkung die Obertonschwingung zugeordnet werden kann. Nach der Theorie des Raman-Effekts^[31] ist das Auftreten eines Obertons nur für eine totalsymmetrische Schwingung (A-Term-Verstärkung) möglich, was somit Grund zur Annahme gibt, dass es sich bei dem Bandenpaar $1035/2040 \text{ cm}^{-1}$ um eine totalsymmetrische Schwingung handelt (V=O-Streckschwingung).

(ii) Bereits bei sehr geringen Beladungsdichten unterhalb $0,0005 \text{ Vnm}^{-2}$ lassen sich Veränderungen der Raman-Signale im Bereich $910\text{--}960 \text{ cm}^{-1}$ nachweisen (vgl. Abbildung 4.6), was auf strukturelle Änderungen unter bereits sehr dispersen Bedingungen zurückzuführen ist. Die Intensität dieser Raman-Banden nimmt ab einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ wieder ab. Im Bereich $1840\text{--}1920 \text{ cm}^{-1}$ sind Obertonschwingungen zu erkennen, die den Banden bei 920 sowie 960 cm^{-1} zugeordnet werden.

Eine detaillierte Untersuchung der hydratisierten Vanadiumoxidspezies auf einem SiO_2 -Träger mit Beladungsdichten unterhalb $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ ist bisher nicht diskutiert worden. Einzig Kim et al.^[63] hat an $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben (unter der Annahme, dass es sich bei der von ihm untersuchten Oberflächenspezies ausschließlich um Monomere handelt) anhand von UV-Raman-Daten eine detaillierte Analyse der Fundamental-/Obertonschwingungen durchgeführt. Jedoch ist ein darauf gestützter Vergleich der charakteristischen Banden sowohl im Bereich der Fundamentalschwingungen als auch Obertonschwingungen nur eingeschränkt möglich, da sich die betrachteten Systeme hinsichtlich ihrer Dispersion und ihres Trägers deutlich voneinander unterscheiden. Kim et al.^[63] verwendeten einen Al_2O_3 -Träger, dessen geometrische Koordinierung der Oberflächenspezies sich von der des hier untersuchten Systems deutlich unterscheidet. Die in Kim et al.^[63] gezogenen Schlüsse können daher nicht ohne Weiteres auf das $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -System übertragen werden.

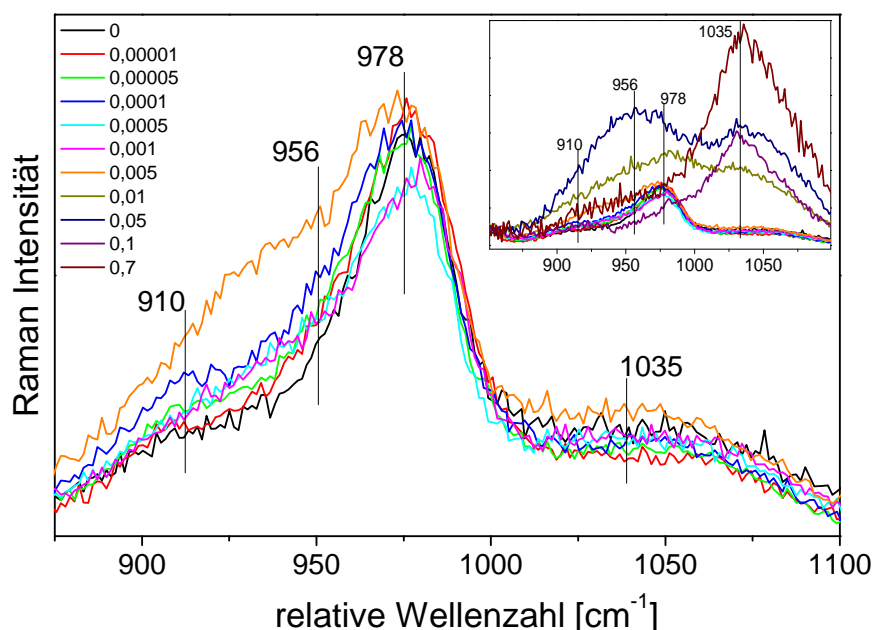


Abbildung 4.6.: Entwicklung der Raman-Banden bei 910, 956, 978 und 1035 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Beladungsdichte (0–0,005 Vnm^{-2}). Rechts oben: Entwicklung der Raman-Banden für alle Beladungsdichten

Bereits ab einer Beladungsdichte von 0,00005 Vnm^{-2} (vgl. hellgrüne Kurve) ist ein Anwachsen von zwei Raman-Signalen bei 910 sowie 956 cm^{-1} erkennbar, die einen insignifikanten Intensitätsverlust der Raman-Bande bei 978 cm^{-1} zur Folge haben (Die Abnahme des Signals bei 978 cm^{-1} ist lediglich aus den Ergebnissen der Linienprofilanalyse erkennbar, jedoch nicht aus den in Abbildung 4.6 dargestellten Spektren). Unter der Annahme, dass es sich bei der Bande bei 978 cm^{-1} um eine Raman-Bande der Si-OH-Streckschwingung handelt,^{[67] [13] [29] [91]} ist eine Abnahme dieses Raman-Signals mit steigender Beladungsdichte der Oberflächenspezies plausibel. Die Natur der Schwingung um 910–960 cm^{-1} ist in der Literatur nicht zweifelsfrei geklärt und wird unter anderem einer V=O-Streckschwingung^{[29] [38] [92]} (unter dehydratisierten Bedingungen), einer symmetrischen V-O-Träger-Schwingung^{[28] [63]} (unter hydratisierten Bedingungen), Si-O⁻-Schwingungen des durch die Einbindung eines Vanadiumatoms verzerrten Gitters^[89], V=O-Streckschwingungen polymerer Spezies^[20] und einer Si-O-V-Schwingung^[90] zugeordnet. Auf Basis der in Abbildung 4.6 dargestellten Ergebnisse ist bereits deutlich zu erkennen, dass die Auswertung und Interpretation der Vanadiumoxid-Spezies deutlich komplexer ist, als bisher in der Literatur vorgeschlagen.

Quantitative Analyse und Interpretation der Oberflächenspezies unter hydratisierten Bedingungen

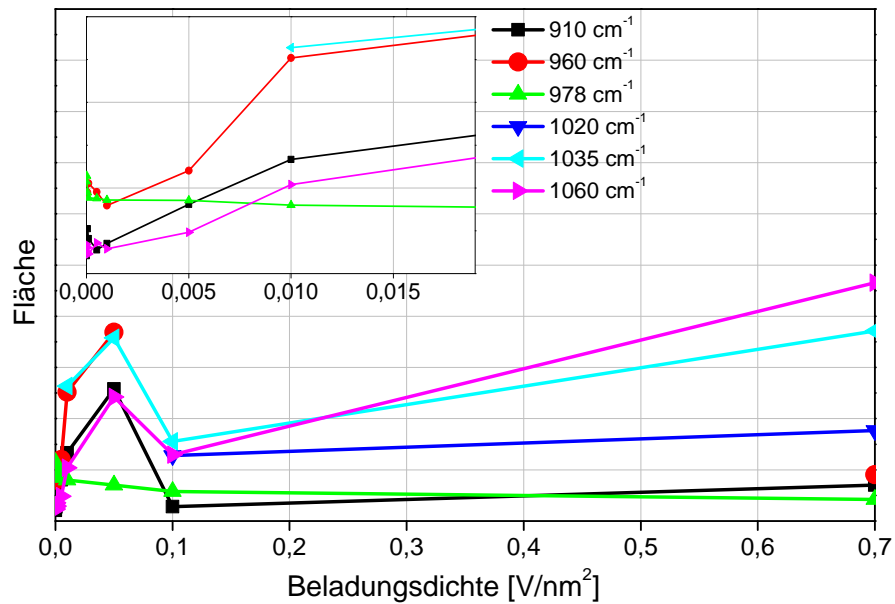
Abbildungen 4.5 und 4.6 stellten die UV-Raman-Spektren qualitativ dar. Im Folgenden wird eine quantitative Analyse der experimentellen Daten anhand der Raman-

Signale um $900\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ sowie $1000\text{--}1035\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Als Grundlage der Linienprofilanalysen der Raman-Signale im Bereich der Fundamentalschwingungen werden sechs Lorentz-förmige Signale bei $(910 \pm 4)\text{ cm}^{-1}$, $(955 \pm 5)\text{ cm}^{-1}$, $(978 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$, $(1020 \pm 5)\text{ cm}^{-1}$, $(1035 \pm 5)\text{ cm}^{-1}$ und $(1060 \pm 5)\text{ cm}^{-1}$ verwendet. Für die Raman-Signale im Bereich der Obertonschwingungen werden vier Lorentz-förmige Signale bei $(1840 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$, $(1890 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$, $(1960 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$ sowie $(2050 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$ herangezogen. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Die graphische Darstellung der berechneten Signale befindet sich im Anhang.

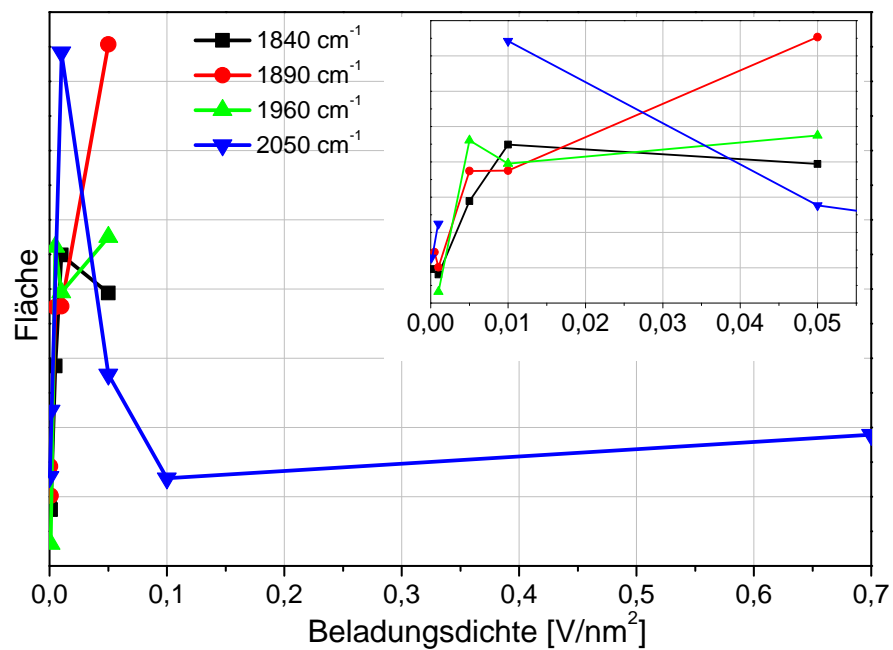
Tabelle 4.3.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter hydratisierten Bedingungen

Beladungsdichte	910	960	978	1020	1035	1060	1840	1890	1960	2050
0,00001 Vnm ⁻²	FWHM	45	50	30	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Fläche	17828	49571	53500	n.b.	n.b.	12707	n.b.	n.b.	n.b.
0,00005 Vnm ⁻²	FWHM	45	50	30	n.b.	n.b.	54	n.b.	n.b.	n.b.
	Fläche	26194	47347	47324	n.b.	n.b.	15252	n.b.	n.b.	n.b.
0,0001 Vnm ⁻²	FWHM	45	50	30	n.b.	n.b.	50	130	n.b.	n.b.
	Fläche	20438	52762	44181	n.b.	n.b.	11536	4812	n.b.	n.b.
0,0005 Vnm ⁻²	FWHM	45	50	30	n.b.	n.b.	50	n.b.	109	n.b.
	Fläche	13830	47655	43931	n.b.	n.b.	14000	n.b.	7194	n.b.
0,001 Vnm ⁻²	FWHM	45	50	30	n.b.	n.b.	50	75	75	250
	Fläche	17627	39749	43000	n.b.	n.b.	14441	4058	5068	11232
0,005 Vnm ⁻²	FWHM	45	50	30	n.b.	n.b.	55	67	70	160
	Fläche	40427	60125	42716	n.b.	n.b.	24140	14444	18697	23045
0,01 Vnm ⁻²	FWHM	50	50	35	n.b.	55	55	75	100	150
	Fläche	66646	125898	35000	n.b.	131918	47738	22451	18760	37105
0,05 Vnm ⁻²	FWHM	50	50	35	n.b.	35	50	75	100	82
	Fläche	128892	184388	35000	n.b.	172005	131096	19713	37670	13834
0,1 Vnm ⁻²	FWHM	45	n.b.	35	35	35	50	n.b.	n.b.	111
	Fläche	35110	n.b.	28839	64010	77677	64865	n.b.	n.b.	6325
0,7 Vnm ⁻²	FWHM	45	50	35	35	35	53	n.b.	n.b.	150
	Fläche	35110	45358	21145	88280	185712	232645	n.b.	n.b.	9470

Ergebnisse der Linienprofilanalyse, aus denen kein Signal abgeleitet werden konnte, wurden mit *n. b.* markiert. Die Linienbreiten (FWHM) sind in cm⁻¹ angegeben. Einheiten der Signalfächen in Absoluten Einheiten.



(a)



(b)

Abbildung 4.7.: Graphische Auftragung der Flächen der berechneten Banden in Abhängigkeit der Beladungsdichte a) Fundamentalschwingungen b) Obertonschwingungen

Ergebnisse und Interpretation der Linienprofilanalyse im Bereich 1020–1040 cm⁻¹

Die graphische Darstellung der Flächen der berechneten Signale in Abhängigkeit der Beladungsdichte in Abbildung 4.7 zeigt, dass, wie bereits im vorherigen Abschnitt dargelegt, bis zu einer Beladungsdichte von 0,01 Vnm⁻² kein Signalwachstum um 1020 cm⁻¹ zu verzeichnen ist, wohingegen um 1035 cm⁻¹ ab dieser Vanadiumoxid-Beladungsdichte

ein deutliches Signalwachstum messbar ist. Beide Banden können gemäß Chlostra et al.^[12] Vanadyl-Streckschwingungen von unterschiedlichen Oberflächenspezies zugeordnet werden. Den Effekten der Raman-Signale bei 1020/1035 cm⁻¹ könnten folgende drei Ursachen zu Grunde liegen:

1. Bis zu einer Beladungsdichte von 0,01 Vnm⁻² kommt es zu keiner Ausbildung von Vanadyl-Bindungen. Diese Interpretation ist konsistent mit den in der Literatur postulierten Annahmen,^[63] fordert jedoch das Auftreten von mindestens zwei Hydroxylgruppen am V⁵⁺-Zentrum.

2. Die Konzentration der Vanadylbindungen bei Beladungsdichten unterhalb 0,01 Vnm⁻² liegt unterhalb der Detektionsgrenze der UV-Raman-Spektroskopie. Diese Annahme ist jedoch zu hinterfragen, da die Anregungswellenlänge von 217,5 nm im Bereich der elektronischen *Charge Transfer*-Übergänge der Oberflächenspezies liegt und es daher zu einer Resonanzverstärkung der charakteristischen Signale der Oberflächenspezies kommen sollte.

3. Die Raman-Signale bei 1020 und 1035 cm⁻¹ könnten aus einer energetischen Aufspaltung der Vanadyl-Streckschwingungen von zwei Eigenmoden der Oberflächenspezies resultieren. Hierbei könnte es sich um die energetische Aufspaltung einer gleichphasigen und einer gegenphasigen Vanadylschwingung handeln, deren gemeinsames Auftreten ein Indiz für das Auftreten verschiedener Oberflächenspezies ist.

Ergebnisse und Interpretation der Linienprofilanalyse im Bereich 910–960 cm⁻¹

Die Linienprofilanalysen bei 910 und 960 cm⁻¹ zeigen einen tendentiellen Anstieg der berechneten Linienprofile (vgl. Abbildung 4.7) bis zu einer Beladungsdichte von 0,05 Vnm⁻². Anschließend fallen alle Signale deutlich mit steigender Beladungsdichte ab, um bei einer Beladungsdichte von 0,7 Vnm⁻² wieder leicht anzusteigen. Bereits die BET-Analysen der getragenen Vanadiumoxid-Proben mit einer Beladungsdichte von 0,1 Vnm⁻¹ haben signifikante Inkonsistenzen für das Porenvolumen und den Porendurchmesser im Vergleich zu den anderen Proben gezeigt. Das Ergebnis spiegelt sich auch in den UV-Raman-Daten dieser Probe wieder und könnte ein Hinweis auf mögliche Inkonsistenzen während des Syntheseprozesses sein. Eine Interpretation dieser Probe im Zusammenhang mit den anderen Proben ist daher mit Vorsicht durchzuführen. Ebenfalls ist das Auftreten von Obertonschwingungen im Bereich 1800–2050 cm⁻¹ ab einer Beladungsdichte von 0,0001 Vnm⁻² zu erkennen und kann für die Identifikation und Interpretation von Raman-Signalen von großer Bedeutung sein. Basierend auf den Ergebnissen der Linienprofilanalyse der Banden bei 910 und 960 cm⁻¹ können folgende vier Ansätze für die Interpretation der Struktur der Vanadiumoxid-Spezies in Betracht gezogen werden:

1. Die Anbindung einer Hydroxyl-Gruppe an das Vanadiumzentrum kann zum Auftreten einer neuen Bande im Bereich 910–960 cm⁻¹ führen oder die Lage einer existierenden

Raman-Bande verschieben.

2. Der Vergleich der Fundamentalschwingungen mit den Obertonschwingungen kann eine Zuordnung der Banden hinsichtlich ihrer Schwingungseigenschaften ermöglichen. Hierbei kann es für totalsymmetrische Schwingungen zu einer A-Term-Resonanzverstärkung kommen. Die Fundamentalschwingung um 910 cm^{-1} könnte dabei mit der Obertonschwingung um $\leq 1820\text{ cm}^{-1}$ korreliert sein.

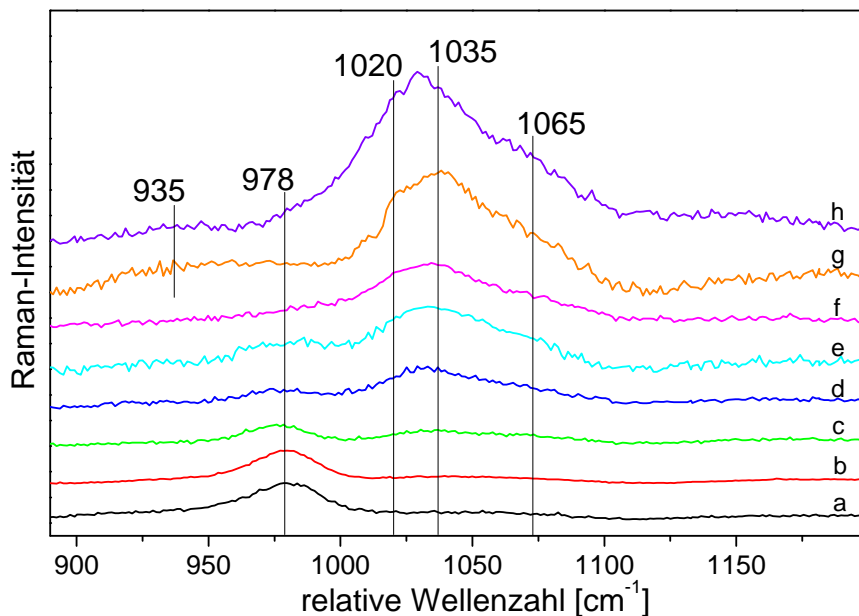
3. Der in der Literatur beschriebene Oberton bei 1890 cm^{-1} [63] wird der Kombinationschwingung einer V-O-Träger-V=O · · H-Schwingung zugeordnet. Aus einer Symmetriebetrachtung heraus könnte diese Schwingung zwar resonanzverstärkt sein (B-Term-Verstärkung), dürfte allerdings keine Obertöne aufweisen. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass der Oberton bei 1890 cm^{-1} mit der Bande bei 960 cm^{-1} verknüpft ist, deren Ursprung im Verlauf der Diskussion erläutert wird und die auf eine Hydroxylierung hinweisen könnte.

4. Im Bereich der Obertöne kann bei 1960 cm^{-1} ein weiteres Signal identifiziert werden, welches in der Literatur einer kristallinen V_2O_5 -Spezies zugeordnet wird. [63] Basierend auf den Ergebnissen dieser Studie kann diese Zuordnung nicht bestätigt werden, da dieses Signal bereits bei Beladungsdichten von $0,001\text{--}0,05\text{ Vnm}^{-2}$ nachgewiesen werden kann und dies deutlich unterhalb der Beladungsdichte ist, bei der es zu einer Kristallisation des Vanadiumoxids kommen kann.

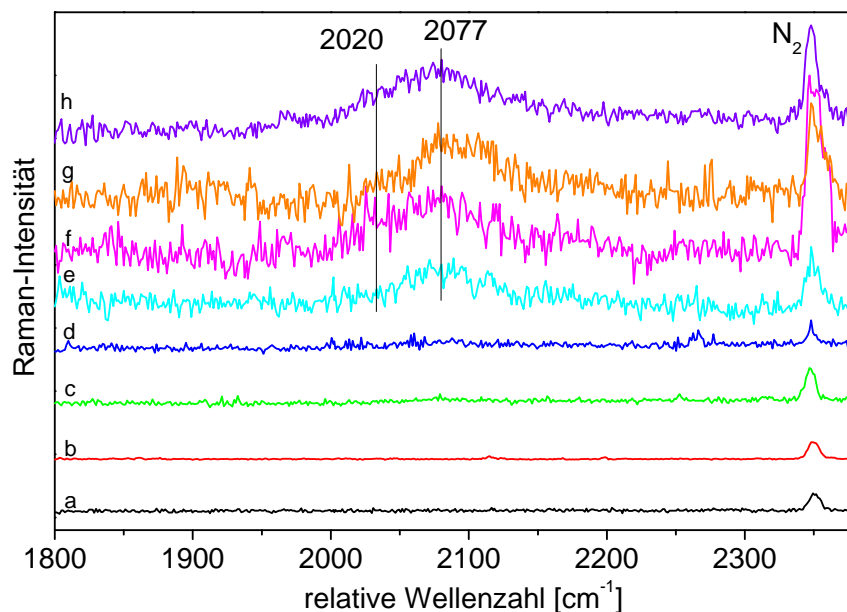
4.2.3.2 Untersuchung V_xO_y -Spezies unter dehydratisierten Bedingungen

Die Untersuchung der Vanadiumoxid-Spezies unter dehydratisierten Bedingungen stand schon im Fokus vieler spektroskopischer Untersuchungen und wurde sowohl unter strukturellen Gesichtspunkten [93] [85] [64] [68] [12] [58] [94] [95] [65] [58] [96] [12] [14] [97] [98] [99] als auch unter katalytischen Aspekten [100] [101] [21] [102] untersucht. Unter katalytischen Aspekten ist die Struktur unter dehydratisierten Bedingungen von hoher Bedeutung, da Reaktionspfade der partiellen Oxidationsreaktionen erheblich von der Struktur der katalytisch aktiven Spezies abhängen. Abbildung 4.8 stellt den Verlauf der Raman-Banden in Abhängigkeit von der Beladungsdichte ($0,0001\text{--}0,7\text{ Vnm}^{-2}$) im Bereich der Fundamentalschwingungen (Abbildung 4.8a) sowie im Bereich der Obertonschwingungen (Abbildung 4.8b) graphisch dar.

Die UV-Raman-Spektren der dehydratisierten Proben zeigen einen deutlichen Anstieg der Banden bei $1020/1035\text{ cm}^{-1}$ sowie bei 1065 cm^{-1} . Zusätzlich ist eine deutliche Bande bei 935 cm^{-1} für die Beladungsdichten $0,1$ und $0,7\text{ Vnm}^{-2}$ erkennbar. Neben den charakteristischen Fundamentalschwingungen sind für die Proben ab einer Beladungsdichte von ca. $0,01\text{ Vnm}^{-2}$ Obertonschwingungen im Bereich $2040\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ festzustellen, die auf die A-Term-Resonanzverstärkung totalsymmetrischer Schwingungen zurückgeführt werden



(a) UV-Raman-Spektren der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter dehydrierten Bedingungen im Spektralbereich der Fundamentalschwingungen



(b) UV-Raman-Spektren der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter dehydrierten Bedingungen im Spektralbereich der Obertonschwingungen

Abbildung 4.8.: UV-Raman-Spektren der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter dehydrierten Bedingungen: a) 0 Vnm^{-2} , b) $0,0001 \text{ Vnm}^{-2}$, c) $0,001 \text{ Vnm}^{-2}$, d) $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$, e) $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$, f) $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$, g) $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$, h) $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$

können.^[63] Weiterhin ist für die Probe mit der Beladungsdichte $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ ein Ansteigen der Phononenbanden^[67] bei 1130 und 1175 cm^{-1} zu erkennen. Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse hinsichtlich der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies ziehen:

1. Das Raman-Signal bei 1035 cm^{-1} besitzt eine rotverschobene Schulter bei 1020 cm^{-1} , welche in der Vergangenheit von Chlostra et al.^[12] anhand von Vis-Raman-Experimenten der Vanadyl-Schwingung einer hydroxylierten Oberflächenspezies zugeordnet wurde^[12]. Diese Doppelbande wurde ebenfalls von Wu et al.^[13] anhand von UV-Raman-Experimenten nachgewiesen, allerdings wurde keine eindeutige Aussage hinsichtlich der Struktur der Oberflächenspezies getroffen. Liu et al.^[86] führten die Verschiebung der Raman-Bande von $1036 \rightarrow 1018 \text{ cm}^{-1}$ anhand von theoretischen Überlegungen auf eine vergrößerte Bindungslänge der Vanadylbindung zurück. Hierbei assoziierten die Autoren die Raman-Bande bei 1018 cm^{-1} mit einer geringeren strukturellen Spannung aufgrund der Krümmung innerhalb der MCM-41-Poren.^[86] Diese Interpretation basiert allerdings auf der Annahme eines zweiatomigen Oszillators, dessen Schwingungen als stark lokalisiert angenommen werden. Diese Annahme sollte bei der Betrachtung von komplexen Systemen, so wie sie im Falle der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben vorliegen, nicht getroffen werden. In dem folgenden Diskussionsteil werden die Aspekte zur Interpretation der charakteristischen Schwingungen detailliert dargestellt. Daher wird auch die daraus resultierende Interpretation nicht in Betracht gezogen.
2. Das Auftreten von Raman-Signalen im Bereich $2040\text{--}2150 \text{ cm}^{-1}$ unterstützt die Annahme einer Existenz von totalsymmetrischen Schwingungen. Die Linienprofilanalyse dieser Banden zeigt das Auftreten von insgesamt drei Banden (2040 , 2080 sowie 2150 cm^{-1}) und bekräftigt die Annahmen von Chlostra et al.^[12] und Wu et al.^[13] bzgl. der Koexistenz verschiedenartiger Vanadiumoxid-Strukturen auf der Oberfläche des Trägermaterials.

Quantitative Analyse und Interpretation der Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen

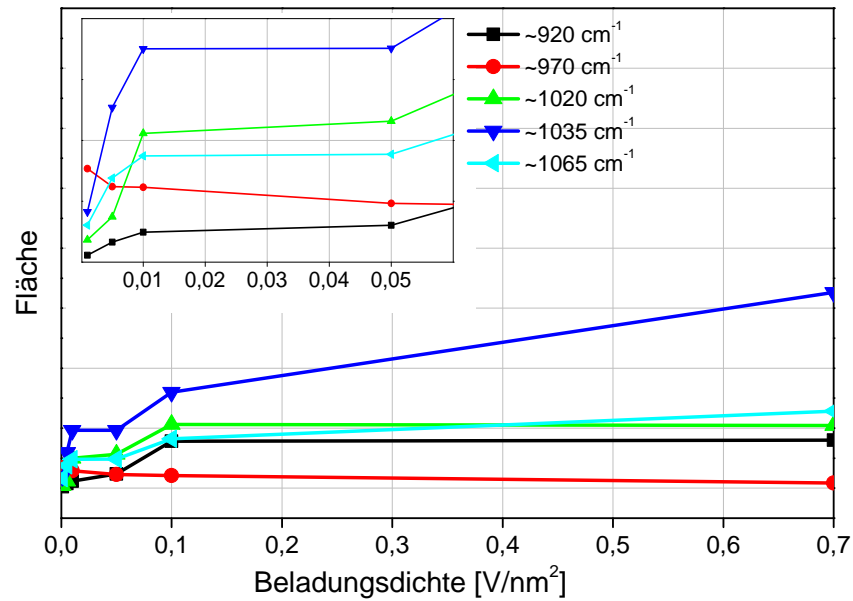
Aus den Rohdaten der UV-Raman-Spektren der Vanadiumoxid-haltigen Proben lassen sich nur begrenzt quantitative Aussagen über die Vanadiumoxid-Oberflächenspezies ableiten. Mit Hilfe einer Linienprofilanalyse im Bereich der Fundamental- und Obertonschwingungen können jedoch Informationen hinsichtlich des Signalwachstums bzw. einer Verschiebung der Banden auf der X-Achse aufgrund von strukturellen Unterschieden gewonnen werden. Im Bereich der Fundamentalschwingungen werden fünf Lorentzförmige Signale bei $(935 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(978 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, $(1020 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(1035 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ sowie $(1065 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ angefitet. Im Bereich der Obertonschwingungen werden drei Lorentzförmige Signale bei $(2043 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(2075 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ sowie $(2180 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ als Grundlage für die Linienprofilanalyse verwendet. Die graphische Darstellung der Ergebnisse der Linienprofilanalysen befindet sich im Anhang.

Tabelle 4.4.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Fundamentalschwingungen und Obertonschwingungen der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen

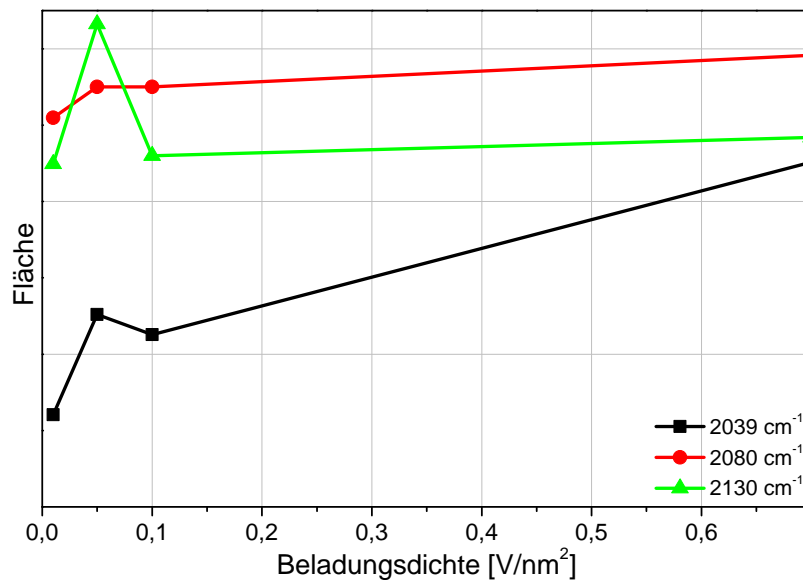
Beladungsdichte	920	978	1020	1035	1065	2043	2075	2180
0,001 Vnm ⁻²	FWHM	28	28	20	30	34	n.b.	n.b.
	Fläche	2569	34179	4076	19491	16756	n.b.	n.b.
0,005 Vnm ⁻²	FWHM	30	30	20	30	40	n.b.	n.b.
	Fläche	7732	29229	11704	59854	37944	n.b.	n.b.
0,01 Vnm ⁻²	FWHM	30	40	30	40	35	80	55
	Fläche	11629	29000	49843	96345	48301	12077	50979
0,05 Vnm ⁻²	FWHM	30	40	31	40	35	80	45
	Fläche	23832	22768	56413	96595	48757	13382	55000
0,1 Vnm ⁻²	FWHM	30	32	30	28	29	80	50
	Fläche	7816	21000	106067	160162	82345	19791	11882
0,7 Vnm ⁻²	FWHM	40	30	30	40	40	77	60
	Fläche	80000	8797	104619	326331	128628	45142	59160
								48406

Ergebnisse der Linienprofilanalyse, aus denen kein signifikantes Signal berechnet werden konnte, wurde mit *n. b.* markiert.

Die Einheiten der Linienbreiten (FWHM) sind in cm⁻¹ angegeben, die Einheiten der Signalfächen in Absoluten Einheiten.



(a)



(b)

Abbildung 4.9.: Auftragung der Flächen der gefitteten Signale in Abhängigkeit der Beladungsdichte im Bereich der Fundamentalschwingungen (a) und der Obertonschwingungen (b).

Abbildung 4.9 stellt die Flächen der berechneten Signale aus Tabelle 4.4 in Abhängigkeit der Beladungsdichte graphisch dar. Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Informationen bzgl. der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies ableiten:

1. Bis zu einer Beladungsdichte von $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$ ist ein Anstieg der Banden bei 920, 1020, 1035 sowie 1065 cm^{-1} zu erkennen (vgl. vergrößerte Darstellung in Abbildung 4.9a).

Dies lässt auf ein näherungsweise gleichmäßiges Ansteigen der zugehörigen Oberflächenspezies schließen. Der Anstieg könnte auf die Ausbildung von tetraedrisch koordinierten Monomeren oder kurzkettigen Oligomeren zurückgehen, jedoch gibt es kein eindeutiges Anzeichen dafür, dass ausschließlich Monomere vorliegen. Schon bei sehr geringen Beladungsdichten kann ein Doppelsignal bei $1020/1035\text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen werden, womit, in Übereinstimmung mit Chlostra et al.^[12], die Koexistenz strukturell unterschiedlicher Oberflächenspezies angenommen werden kann.

2. Im Bereich von $0,01\text{--}0,05\text{ Vnm}^{-2}$ kommt es zu keiner Flächenzunahme der Raman-Signale dieser Oberflächenspezies. Die Teilabbildung (rechts oben) in Abbildung 4.9a zeigt in diesem Bereich einen plateauartigen Verlauf, bei dem die Kurvenverläufe der charakteristischen Schwingungen der Oberflächenspezies nahezu konstant sind. Eine mögliche Erklärung ist das Ausbilden von oligomeren/polymeren Spezies, die im Vergleich zu der monomeren Spezies einer signifikant geringeren Resonanzverstärkung unterliegen, was den hier beschriebenen Effekt erklären würde.

3. Bei den Proben mit den Beladungsdichten $0,1$ und $0,7\text{ Vnm}^{-2}$ steigen die Flächen der in der Linienprofilanalyse berechneten Signale deutlich an. Dies kann auf eine vermehrte Ausbildung der monomeren/oligomeren Oberflächenspezies zurückgeführt werden. Eine quantitative Aussage hinsichtlich der genauen Struktur ist anhand der experimentellen Untersuchungen nicht zweifelsfrei möglich. Die experimentellen Daten legen nahe, dass es nicht zu einem exklusiven Ausbilden einer Spezies kommt, sondern dass für die untersuchten Proben eine Koexistenz verschiedenartiger Vanadiumoxid-Spezies vorliegt.

4. Die Analyse der Banden im Bereich der Obertonschwingungen ergibt drei Signale, die entweder totalsymmetrischen Schwingungen oder Kombinationsschwingungen zugeordnet werden können.^{[63] [13]} Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass es im Bereich $2039\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$ zu einer Doppelbande kommt, was mit den Ergebnissen der Linienprofilanalyse der Fundamentalschwingungen ($1020/1035\text{ cm}^{-1}$) im Rahmen der Fehlergrenzen in Einklang steht. Hierbei kann es sich um zwei totalsymmetrische Vanadylschwingungen handeln, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur eine energetische Differenz aufweisen. Weiterhin ist um 2180 cm^{-1} eine deutliche Bande zu erkennen. Der Ursprung dieser Banden konnte bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden. In der Literatur^[63] an einem $\text{V}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System wurde dieses Signal einer Kombinationsbande der Obertonschwingung einer V-O-Si-Streckschwingung (920 cm^{-1}) sowie deren Fundamentalschwingung (462 cm^{-1}) zugeordnet. Die Interpretation der Bande bei 2180 cm^{-1} ist allerdings unsicher, da Streckschwingungen der Oberflächenspezies typischerweise im Bereich $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ liegen, während Biegeschwingungen dem Bereich $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen sind, und das Messsignal innerhalb dieser Betrachtung nicht klar zugeordnet werden kann. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieses Signals wären beispiels-

weise Kombinationsbanden. Eine tiefgründige Analyse dieser Bande wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter durchgeführt.

4.2.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der spektroskopischen Untersuchungen wurde die Struktur der SiO_2 -getragenen Vanadiumoxid-Spezies mit Beladungsdichten von $0,00001$ – $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ sowohl unter hydratisierten als auch unter dehydratisierten Bedingungen untersucht. Hierbei wurden neben UV-Vis- und FT-IR-Untersuchungen vor allem auch UV-Raman-Experimente mit einer Anregungswellenlänge von $217,5 \text{ nm}$ durchgeführt. Auf Basis der durchgeführten Experimente konnten wertvolle Informationen hinsichtlich der Struktur der Oberflächenspezies gewonnen werden:

1. UV-Vis-Untersuchungen der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben haben gezeigt, dass es selbst unter dispersen Bedingungen unterhalb von $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ Indizien für das Ausbilden einer oligomeren Oberflächenspezies gibt. Demnach kann möglicherweise die Majoritätsspezies aus isolierten Monomeren bestehen, jedoch ist es nicht auszuschließen, dass ebenfalls vereinzelt oligomerisierte Vanadiumoxid-Spezies auf der Oberfläche des SiO_2 -Trägers vorhanden sind und somit das traditionelle Verständnis einer streng monomeren Oberflächenspezies unter dispersen Bedingungen widerlegt wird. [49] [68] [85] [98] [93]
2. FT-IR-Untersuchungen unter dehydratisierten Bedingungen an SiO_2 -getragendem Vanadiumoxid mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ haben ein deutliches Signal bei 3660 cm^{-1} nachgewiesen, das den V-OH-Bindungen einer hydroxylierten Vanadiumoxid-Spezies zugeordnet werden kann. In der Literatur [66] [84] wird das Auftreten von V-OH-Bindungen auf eine Oberflächenspezies der Form $\text{O}=\text{V}(\text{-OH})_x(\text{-O-Si-})_{3-x}$ zurückgeführt, die auf eine Hydratisierung der Spezies hindeutet. [85] [66] [103] [81] [82] Hierbei wurde die Bildung von V-OH-Gruppen dem adsorbierten Wasser zugeschrieben und konnte unter dehydratisierten Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Basierend auf den hier durchgeführten FT-IR-Untersuchungen unter dehydratisierten Bedingungen konnte allerdings gezeigt werden, dass Wasser für die Bildung der hydroxylierten Vanadiumoxid-Spezies nicht notwendig ist. Demnach kann unter dehydratisierten Bedingungen die Oberflächenspezies sowohl in einer hydroxylierten als auch in einer unhydroxylierten Form vorliegen.
3. Die detaillierte Analyse der Oberflächenspezies auf Basis der UV-Raman-Spektroskopie sowohl unter hydratisierten als auch dehydratisierten Bedingungen hat neue Hinweise hinsichtlich der Struktur der Oberflächenspezies ergeben können. Unter hydratisierten Bedingungen kann bei bei hochdispersen Beladungsdichten unterhalb $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ ein Ansteigen der Signale im Bereich bei 910 cm^{-1} und 956 cm^{-1} nachgewiesen werden, wohingegen für diese Proben kein Signal im Bereich 1035 cm^{-1} detektiert wird. Dieses

Ergebnis lässt darauf schließen, dass für die Proben mit einer Beladungsdichte unterhalb $0,0005 \text{ Vnm}^{-2}$ keine Vanadylbindungen vorhanden sind und es erst bei einer Beladungsdichte oberhalb $0,0005 \text{ Vnm}^{-2}$ zur Bildung von Vanadylbindungen kommt. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass sich im hydratisierten Zustand die Struktur unter hochdispersen Bedingungen von der Struktur bei höheren Beladungsdichten unterscheidet. Wichtige Informationen hierfür liegen in den Obertonschwingungen, die durch gezielte Anregung nahe der elektronischen Übergänge induziert werden. Sowohl unter dehydratisierten als auch hydratisierten Bedingungen konnte eine energetische Aufspaltung der Raman-Bande bei 1020 und 1035 cm^{-1} detektiert werden, die auf eine Aufspaltung der charakteristischen Vanadylbindung schließen lässt. Dieses Phänomen kann direkt mit den Ergebnissen aus den UV-Vis- und FT-IR-Messungen verknüpft werden und lässt die Vermutung einer Koexistenz verschiedenartiger Oberflächenspezies für disperses Vanadiumoxid zu. Die hier durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen an SiO_2 -getragenen Vanadiumoxid haben gezeigt, dass die detaillierte Struktur der Oberflächenspezies bisher noch nicht ausreichend geklärt ist und dass mit Hilfe der UV-Raman-Spektroskopie bei gezielter Anregung nahe den elektronischen Übergängen neue Informationen extrahiert werden können. Insbesondere das mit einer A-Term-Resonanzverstärkung verbundene Auftreten von Obertönen und Kombinationsbanden der Oberflächenspezies kann bedeutende Informationen über die Symmetrieeigenschaften der Oberflächenspezies geben.

4.3 Spektroskopische Charakterisierung der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Oberflächenspezies

4.3.1 UV-Vis-Spektroskopie

Im folgenden Abschnitt werden die synthetisierten $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben (siehe Kapitel 4.1) hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Zu diesem Zweck werden mittels der UV-Vis-Spektroskopie sogenannte *ligand to metal charge transfer* (LMCT-)Übergänge identifiziert, mit denen Informationen über den Oxidationszustand des Titanzentrums und somit auch über die Koordinierung der Oberflächenspezies gewonnen werden können.

4.3.1.1 Untersuchung der hydratisierten $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Spezies

Abbildung 4.10 stellt exemplarisch eine Auswahl an UV-Vis-Spektren der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben mit verschiedenen Titanoxid-Beladungsdichten ($0,001$, $0,05$ und $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$) dar, anhand derer der Einfluss einer Hydratisierung auf die Struktur und Dispersion des Titanoxids untersucht werden soll.

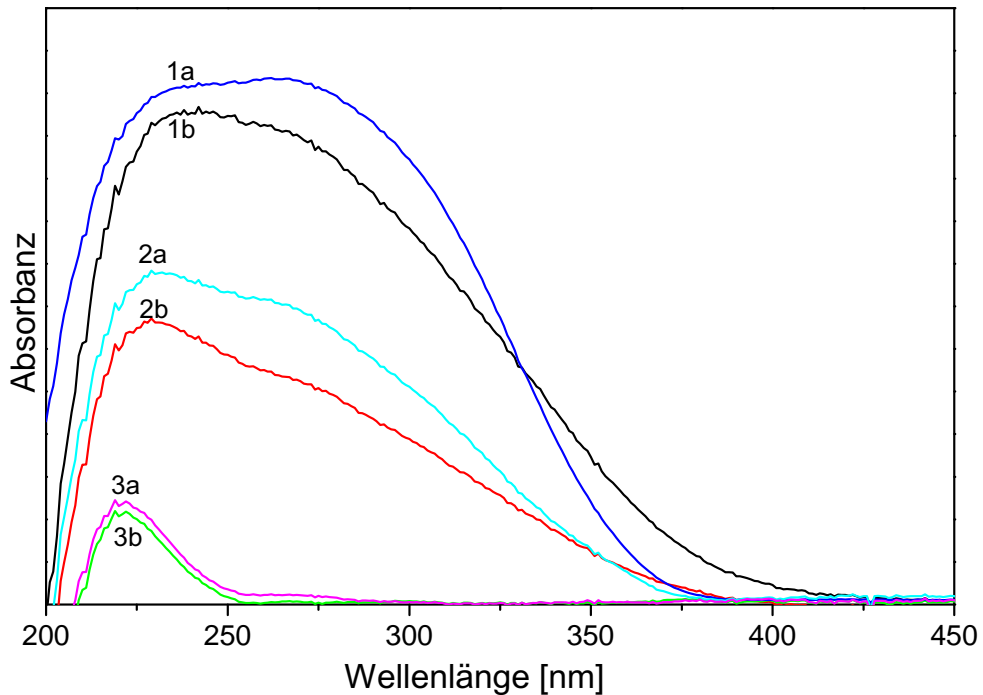


Abbildung 4.10.: UV-Vis-Absorptionsspektren ausgewählter $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben unter (de-)hydratisierten Bedingungen: 1a) $0,7\text{Ti nm}^{-2}$ hydratisiert, 1b) $0,7\text{Ti nm}^{-2}$ dehydratisiert, 2a) $0,05\text{Ti nm}^{-2}$ hydratisiert, 2b) $0,05\text{Ti nm}^{-2}$ dehydratisiert, 3a) $0,001\text{Ti nm}^{-2}$ hydratisiert, 3b) $0,001\text{Ti nm}^{-2}$ dehydratisiert. Unterhalb von 200 nm sind Signale aufgrund der technischen Limitierung des Spektrometers in der Auswertung der Daten nicht mehr berücksichtigt.

In Abbildung 4.10 sind deutlich die Effekte einer Hydratisierung der Proben auf die Absorptionsspektren der dispersen Titanoxid-Oberflächenspezies zu erkennen. Die beladungsabhängigen Effekte, die Verschiebung der Absorptionsbanden sowie das Auftreten multipler Banden werden in Abschnitt 4.3.1.2 diskutiert. Die Ergebnisse der (de-)hydratisierten Proben geben Aufschluss über den Einfluss von Wasser auf die Struktur der Titanoxid-Oberflächenspezies:

1. Für die Beladungsdichten $0,001$ und $0,05\text{Ti nm}^{-2}$ ändert sich der Verlauf der Absorptionskurve nicht bzw. nur insignifikant. Aus den Daten der Spektren **1a** und **1b** kann auf eine strukturelle Änderung der Oberflächenspezies aufgrund einer Hydratisierung geschlossen werden. Für die Probe mit den Spektren **2a** und **2b** ist eine leicht erhöhte Absorbanz im Bereich um 280 nm unter hydratisierten Bedingungen detektierbar, die jedoch nicht auf eine strukturellen Änderung der Titanoxid-Proben zurückgeführt wird, da keine neue Absorptionsbande ausgebildet wurde. Der Effekt der Hydratisierung auf die Struktur der Oberflächenspezies wurde von Gao et al. ^[104] auf Basis eines $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Systems mit verschiedenen Beladungsdichten ($1\text{--}15\text{ wt\% TiO}_2$) untersucht. Analog zu

den hier vorgestellten Ergebnissen wurden nur Änderungen der Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden von hydratisierten Proben, jedoch keine Verschiebungen nachgewiesen, was eine strukturelle Änderung der Oberflächenspezies ausschließt.

2. Für die Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$ ist zu erkennen, dass sich das Intensitätsverhältnis der Peaks $I_{220 \text{ nm}}/I_{275 \text{ nm}}$ im Verlauf der Hydratisierung ändert. Im Folgenden werden die Ursachen dieser Absorptionsbanden im Detail erörtert. Vorwegnehmend kann dieses Ergebnis dahin gehend interpretiert werden, dass mit einer Hydratisierung die Anzahl der oktaedrischen TiO_6 -Zentren zunimmt^[105], wohingegen sich die Anzahl an tetraedrisch koordinierten Spezies verringert.

4.3.1.2 Beladungseffekte der dispersen Titanoxid-Proben

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, können die Daten der UV-Vis-Messungen Hinweise auf die Koordinationszahl und somit ebenfalls auf die Struktur der Titanoxid-Oberflächenspezies geben. Abbildung 4.11 stellt die beladungsabhängigen UV-Vis-Spektren der (de-)hydratisierten Proben dar.

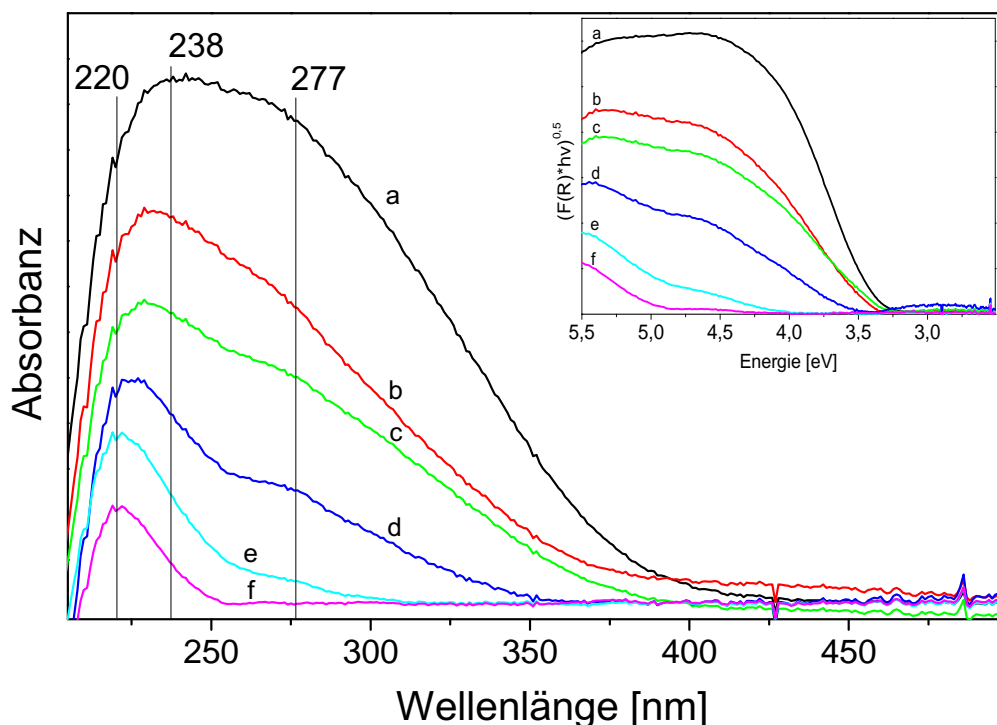


Abbildung 4.11.: UV-Vis-Absorptionsspektren der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben a) $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$, b) $0,1 \text{ Ti nm}^{-2}$, c) $0,05 \text{ Ti nm}^{-2}$, d) $0,01 \text{ Ti nm}^{-2}$, e) $0,005 \text{ Ti nm}^{-2}$, f) $0,001 \text{ Ti nm}^{-2}$. Rechts oben in der Abbildung: Auftragung $F(R) \cdot h\nu$ in Abhängigkeit von $h\nu$

In den UV-Vis-Spektren der hydratisierten und der dehydratisierten Proben sind zwei Banden bei ca. 220 und 275 nm zu erkennen. Die Bande bei 220 nm verschiebt sich beladungsabhängig, bis sie bei einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$ ca. 238 nm erreicht. Nach Gao et al. ^[104] ist diese Verschiebung mit einer Oligomerisierung der Oberflächenspezies konsistent. Anhand von Referenzmaterialien konnten die Banden bei 220 und 275 nm auf eine tetraedrische und oktaedrische Titanoxid-Spezies zurückgeführt werden. ^[106] Basierend auf diesen Ergebnissen kann für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien geschlossen werden, dass nur für die Beladungsdichte von $0,001 \text{ Ti nm}^{-2}$ eine reine tetraedrisch koordinierte Spezies der Form TiO_4 bzw. Ti(OH)O_3 vorliegt, deren *Charge-Transfer*-Übergang zwischen den Liganden und dem freien d-Orbital des Titan-Zentrums ($\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{3+} - \text{O}^-$) das Auftreten der Bande bei 220 nm verursacht. ^{[26] [107] [104]} Proben mit einer Beladungsdichte $\geq 0,005 \text{ Ti nm}^{-2}$ zeigen neben dem Signal bei 220 nm eine Bande bei 275 nm, die den *Charge-Transfer*-Übergängen einer oktaedrischen Spezies zugeordnet werden kann. ^{[95] [20] [108] [104]} Dies kann die Folge einer Oligomerisierung der Oberflächenspezies ^{[108] [104]} oder aber eine Hydroxylierung der Titanoxid-Spezies unter der Bildung von $\text{Ti(OH)}_x\text{O}_{4-x}$ ^{[95] [20]} sein.

Eine weitere Möglichkeit zur Determinierung der Oberflächenstruktur ist die Betrachtung der Bandkantenenergie E_g aus den UV-Vis-Messungen. Wachs et al. ^[106] konnten anhand von UV-Vis-Absorptionsmessungen an Referenzsubstanzen einen Zusammenhang zwischen der Bandkantenenergie und der Anzahl der Ti-O-Ti-Bindungen der untersuchten Referenzmaterialien bzw. der Titanoxid-Proben herstellen. Unter der Annahme, dass die elektronische Bandkante von Volumensystemen ähnlichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt wie die elektronische Bandkante von getragenen Systemen, konnten sie die Werte der Bandkantenenergien der Oberflächensysteme mit denen der Volumensysteme vergleichen. Auf der Basis dieses Ansatzes erfolgt auch hier ein Vergleich mit den Volumensystemen, um die Koordinierung der Titanzentren abzuschätzen. Tabelle 4.5 stellt die Bandkantenenergien der untersuchten Materialien unter (de-)hydratisierten Bedingungen dar.

Tabelle 4.5.: Bandkantenenergien der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben in eV

Beladung [Ti nm^{-2}]	0,7	0,1	0,05	0,01	0,005	0,0001
dehydratisiert	3,2	3,3	3,3	3,6	4,1	4,9
hydratisiert	3,4	3,4	3,3	3,6	4,1	4,9

Die Bandkantenenergie wurde, analog zu dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Verfahren, über die Steigung der UV-Vis-Messdaten bestimmt. Auf Basis der Daten in der Literatur ^[106] kann isolierten Tetraedern eine Bandkantenenergie von 4,3 eV zugeordnet

werden. Dieser Wert sinkt mit steigender Oligomerisierung und liegt nach Wachs et al.^[104] für eine oligomerisierte Oberflächenspezies bei ca. 3 eV.^{[106] [109] [110] [111]} Aus den experimentell bestimmten Daten der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Spezies ist eine Tendenz zu erkennen, die mit den Schlussfolgerungen von Wachs et al. im Einklang steht. Allerdings kann, insbesondere für die Proben mit einer Beladungsdichte von 0,05 und 0,01 Ti nm^{-2} , sowohl unter dehydratisierten als auch unter hydratisierten Bedingungen die Existenz von oligomerisierten Spezies nachgewiesen werden. Diese Beobachtung weist deutlich auf die Koexistenz verschiedenartiger (tetraedrischer und oktaedrischer) Oberflächenspezies hin und lässt darauf schließen, dass die Struktur der Oberflächenspezies nicht zwangsläufig mit der Beladungsdichte verknüpft ist. Die strenge Interpretation der Bandkantenenergie kann daher zur fehlerhaften Auswertung der Struktur der Oberflächenspezies führen, da hierbei nur die Bandkante der energetisch niedrigsten Oberflächenspezies berücksichtigt wird. Lediglich die Proben mit einer Beladungsdichte von 0,005 und 0,0001 Ti nm^{-2} weisen eindeutig die alleinige Existenz einer tetraedrisch koordinierten Spezies auf.

4.3.2 FT-IR-Spektroskopie

Wie bereits im Zusammenhang mit der dispersen Vanadiumoxid-Oberflächenspezies deutlich wurde, ist die Untersuchung von Oberflächenhydroxylgruppen (Si-OH, Ti-OH) von zentraler Bedeutung für die Charakterisierung der Oberflächenspezies. Mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie ist ein direkter Nachweis von V-OH bzw. Si-OH möglich. Wird zugrunde gelegt, dass die Adaptierung der Oberflächenspezies an das Trägermaterial über die auf der Oberfläche befindlichen Si-OH-Gruppen stattfindet,^{[85] [63]} ist über die Abnahme des Absorptionssignals der Si-OH-Bindungen eine quantitative Abschätzung der Oberflächenspezies auf dem Träger möglich. Des Weiteren gibt der direkte Nachweis von Ti-OH präzise Hinweise auf eine detaillierte Struktur der Titanoxid-Spezies, die bereits in der Literatur vermutet wird.^[66] Diese Vermutungen können mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie bestätigt werden. Nimmt das Absorptionssignal der Si-OH-Gruppe um 3745 cm^{-1} mit zunehmender Beladungsdichte der Oberflächenspezies ab,^[112] weist dies auf eine mögliche Oberflächenstruktur der Form $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{O-Si})_{4-x}$ hin. Bisher wurde unter anderem eine Hydroxylierung aufgrund von Wasser^[104], die Bildung einer Peroxo-Spezies^[20] oder aber die Bildung von kristallinem TiO_x ^[113] angenommen. Abbildung 4.12 stellt die Ergebnisse der FT-IR-Untersuchungen des Bereichs $1200\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ (4.12a) sowie $3750\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ (4.12b) der Titanoxid-Probe mit einer Beladungsdichte von 0,7 Ti nm^{-2} unter dehydratisierten Bedingungen dar. Für die Analyse der Ti-OH-Schwingungen ist der Bereich um $3750\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ maßgeblich, wohingegen der Bereich $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ für die Schwingungen des durch die Adaptierung der Titanatome verzerrten SiO_2 -Gitters

von Bedeutung ist. Abbildung 4.12b stellt den charakteristischen Bereich der Hydroxyl-Schwingungen dar. Die dehydratisierte Probe weist kein Signal um $3600\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ auf, womit kein charakteristisches Indiz für adsorbiertes Wasser vorliegt^[114]. Weiterhin ist eine dominante Bande bei 3745 cm^{-1} zu erkennen, die der Schwingung der freien Si-OH-Gruppen^[79] zugeordnet werden kann. Im Bereich um 3660 cm^{-1} ist eine schwach ausgeprägte Bande zu erkennen (vgl. Teilabbildung rechts oben in Abbildung 4.12b), die einer Ti-OH-Schwingung zugeordnet wird. In bisherigen FT-IR-Untersuchungen an SiO_2 -getragenen Titanoxid konnte eine solche Bande nicht identifiziert werden, sodass ein Vergleich mit den Daten aus der Literatur nicht möglich ist.^{[115] [112] [116] [117] [118]} Es konnte lediglich eine Abnahme der Si-OH-Bande (3745 cm^{-1}) nachgewiesen werden, welche mit der Bildung einer Titanoxid-Oberflächenspezies assoziiert wurde.^[112]

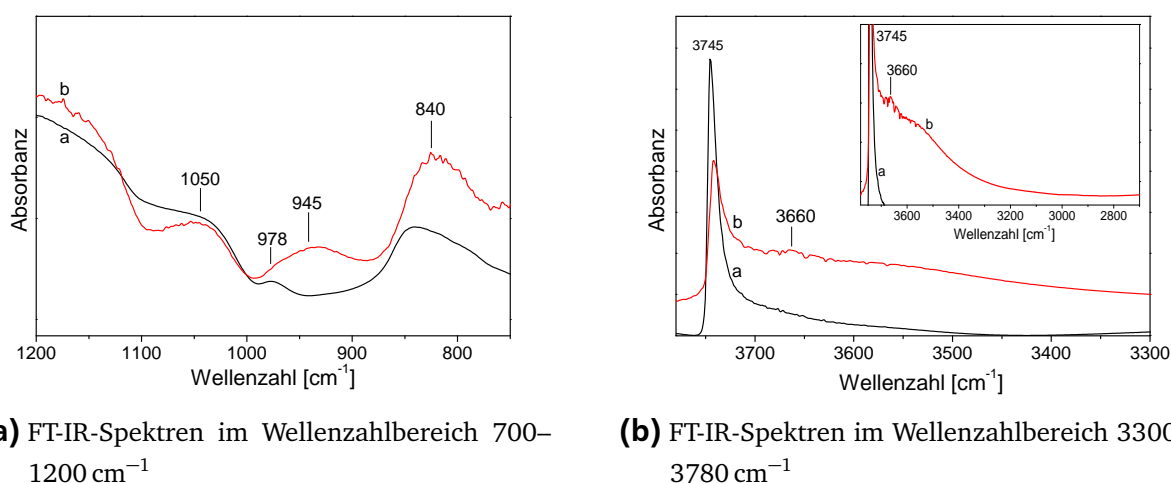


Abbildung 4.12.: FT-IR-Spektren von (a) reinem SBA-15 sowie (b) getragenen SBA-15 mit einer Beladungsdichte von $0,7\text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

Zudem ist im Bereich $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ für die SiO_2 -getragene Titanoxid-Probe anders als beim reinen SBA-15 ein deutliches Signal um 945 cm^{-1} zu erkennen. Wie bereits von Keller et al.^[85] für SiO_2 -getragenes Vanadiumoxid vermutet, kann es sich hierbei um eine Schwingung des durch Titanatome verzerrten SiO_2 -Gitters handeln^[118]. Diese Bande ist in Kombination mit dem Rückgang des Si-OH-Signals ein eindeutiges Anzeichen für die Bildung einer Titanoxid-Oberflächenspezies.

4.3.3 UV-Raman-Spektroskopie bei $217,5\text{ nm}$

Mit Hilfe der Anregung nahe den elektronischen Übergängen ist eine gezielte Resonanzverstärkung der Normalmoden möglich. Titanoxid ist in der Literatur bereits in einer Vielzahl von Konfigurationen mittels UV-Raman-Spektroskopie untersucht worden. Zum einen wurden Zeolith-artige Titansilicat-1-(TS-1)Materialien untersucht, in denen das

Titanzentrum nicht als Oberflächenspezies vorliegt, sondern in die Volumenstruktur der SiO_2 -Matrix eingebunden wird.^{[95] [119] [120] [107]} Die für die TS-1-Systeme charakteristischen Banden des $\text{Ti}(\text{-O-Si})_4$ -Gitters sind die gleichphasigen sowie gegenphasigen Schwingungen, deren Raman-aktive Normalmoden bei 960 sowie 1125 cm^{-1} angenommen werden. Eine weitere in der Literatur häufig beschriebene Oberflächenspezies ist die des kristallinen Titandioxids. Dessen Phononen-Schwingungen liegen bei 635, 515 sowie 400 cm^{-1} und repräsentieren hierbei die E_g -(635 cm^{-1} -) Mode, B_{1g} -(400 cm^{-1} -) Mode sowie das Douplet der E_g - und der B_{1g} -(515 cm^{-1} -) Mode.^{[121] [122] [123] [113]} Die Struktur von dispersem Titanoxid auf einem SiO_2 -Träger lässt sich nur begrenzt mit der von Volumensystemen bzw. von kristallinem Titanoxid vergleichen. Bisherige Studien an dispersen TiO_x -Oberflächensystemen haben bereits gezeigt, dass sich die Struktur der Oberflächenspezies mit der Beladungsdichte verändern kann.^{[104] [26]} Die Vergleichbarkeit der UV-Raman-Spektren miteinander wird mit Hilfe einer Absorptionskorrektur und einer Normierung auf eine vom Titanoxid unabhängige Bande sichergestellt. Die Absorptionskorrektur dient dazu, beladungsabhängige Veränderungen der Absorptionseigenschaften zu minimieren. Hierbei werden die Werte der Titanoxid-Proben wie in Abschnitt 4.2.3 nach Kuba et al.^[87] und Tinnemans et al.^[88] über einen Korrekturfaktor angepasst, der aus den individuellen Absorptionsdaten der UV-Vis-Messungen der Proben berechnet wird.

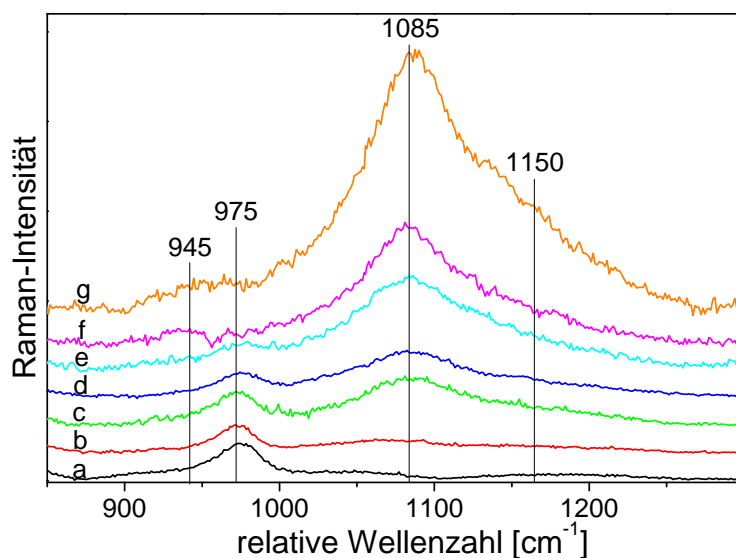


Abbildung 4.13.: UV-Raman-Spektrum der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben in Abhängigkeit von der Beladungsdichte: a) SiO_2 , b) $0,001\text{ Ti nm}^{-2}$, c) $0,005\text{ Ti nm}^{-2}$, d) $0,01\text{ Ti nm}^{-2}$, e) $0,05\text{ Ti nm}^{-2}$, f) $0,1\text{ Ti nm}^{-2}$, g) $0,7\text{ Ti nm}^{-2}$

Abbildung 4.13 stellt die Ergebnisse der UV-Raman-Messungen der dispersen Titanoxid-Proben dar. Mit steigender Beladungsdichte (Spektrum a \rightarrow g) ist ein Ansteigen des Signals bei 1085 cm^{-1} sowie eine Abnahme des Si-OH-Signals (975 cm^{-1}) zu erkennen. Die

in der Literatur häufig beschriebene Bande bei 1085 cm^{-1} wird der Ti-O-Si-Schwingung einer tetraedrischen Oberflächenspezies zugeordnet.^[26] Diese Bande ist im Vergleich mit dem Volumensystem (TS-1) rotverschoben (zum Vergleich: Ti-O-Si-Schwingung [TS-1] liegt bei 1125 cm^{-1}). Diese energetische Verschiebung deutet, verglichen mit der *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung innerhalb des TS-1-Systems, auf die leicht verzerrte tetraedrische Symmetrie einer Oberflächenspezies hin.^{[26] [105]} Neben der dominanten Bande bei 1085 cm^{-1} können zudem Banden um 1150 cm^{-1} sowie $1040\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. Eine detaillierte Untersuchung der Raman-Banden erfolgte unter der Verwendung einer Linienprofilanalyse.

4.3.3.1 Quantitative Analyse und Interpretation der Titanoxid-Oberflächenspezies

Wie aus Abbildung 4.13 zu entnehmen, ist das beladungsabhängige Bandenwachstum im Bereich $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ deutlich komplexer als bisher in der Literatur angenommen.^{[20] [26]} Neben dem Signal bei 1085 cm^{-1} , das typischerweise der *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung zugeordnet wird, kann ein deutliches Signalwachstum um 950 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} nachgewiesen werden. Für die korrekte Interpretation der UV-Raman-Spektren wird eine Linienprofilanalyse der Signale im Bereich $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ auf Basis von fünf Lorentz-förmigen Signalen bei $(945 \pm 5)\text{ cm}^{-1}$, $(971 \pm 2)\text{ cm}^{-1}$, $(1040 \pm 10)\text{ cm}^{-1}$, $(1085 \pm 5)\text{ cm}^{-1}$ sowie $(1150 \pm 20)\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Die graphische Darstellung der Linienprofilanalyse befindet sich im Anhang.

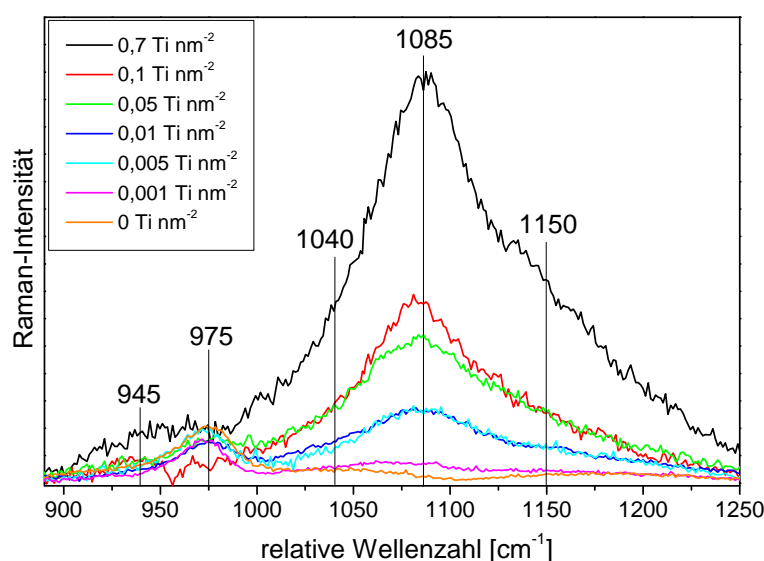


Abbildung 4.14.: UV-Raman-Spektren der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben in Abhängigkeit von der Beladungsdichte $0\text{--}0,7\text{ Ti/nm}^2$

Abbildung 4.14 stellt vergrößert die Spektren der Titanoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen dar. Deutlich zu erkennen ist ein beladungsabhängiges Anwachsen der Titanoxid-zugehörigen Banden sowie eine deutliche Abnahme der Si-OH-Bande des SiO₂-Trägers (975 cm⁻¹). Die Abnahme der Bande bei 975 cm⁻¹ kann mit der Adaptierung der Titanoxid-Oberflächenspezies über die Si-OH-Bindungen des SiO₂-Trägers interpretiert werden. Anders als die Vanadiumoxid-Proben weist das SiO₂-getragene Titanoxid-System bereits unter hochdispersen Beladungsdichten von 0,005 Ti nm⁻² eine deutliche Änderung der Bande bei 1150 cm⁻¹ auf. Es ist daher zu vermuten, dass das Einbringen von Titanatomen einen deutlich größeren Einfluss auf die Struktur des Trägermaterials hat. Für die Ti_xO_y/SBA-15-Proben können nicht, wie für das SiO₂-getragene Vanadiumoxid-System, Obertöne aufgrund einer A-Term-Resonanzverstärkung totalsymmetrischer Schwingungen nachgewiesen werden. Daher ist für die Auswertung der Signale lediglich der Bereich 900–1200 cm⁻¹ von Bedeutung. Tabelle 4.6 stellt die Ergebnisse der Linienprofilanalyse dar.

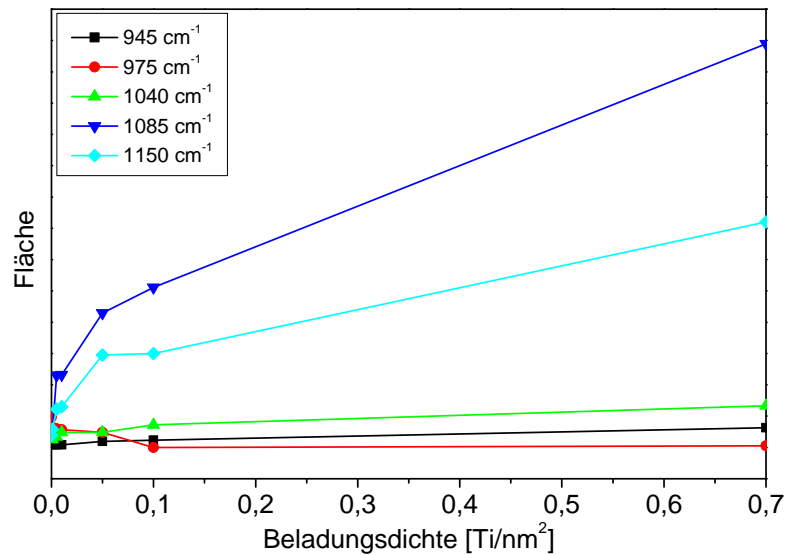
Tabelle 4.6.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Ti_xO_y-Proben

Beladungsdichte		945	975	1040	1085	1150
0 Vnm ⁻²	FWHM	n.b.	30	52	n.b.	95
	Fläche	n.b.	96630	27387	n.b.	138802
0,001 Tinm ⁻²	FWHM	50	27	51	65	100
	Fläche	8492	64362	25816	50858	58382
0,005 Tinm ⁻²	FWHM	50	30	51	65	100
	Fläche	8500	60000	34379	230760	122255
0,01 Tinm ⁻²	FWHM	50	30	55	65	100
	Fläche	8309	56693	58984	232261	130043
0,05 Tinm ⁻²	FWHM	50	30	55	65	100
	Fläche	19393	48305	73424	429376	305348
0,1 Tinm ⁻²	FWHM	45	n.b.	55	65	100
	Fläche	22983	n.b.	72451	511169	300000
0,7 Tinm ⁻²	FWHM	46	30	55	65	100
	Fläche	62703	5111	133315	1289170	719790

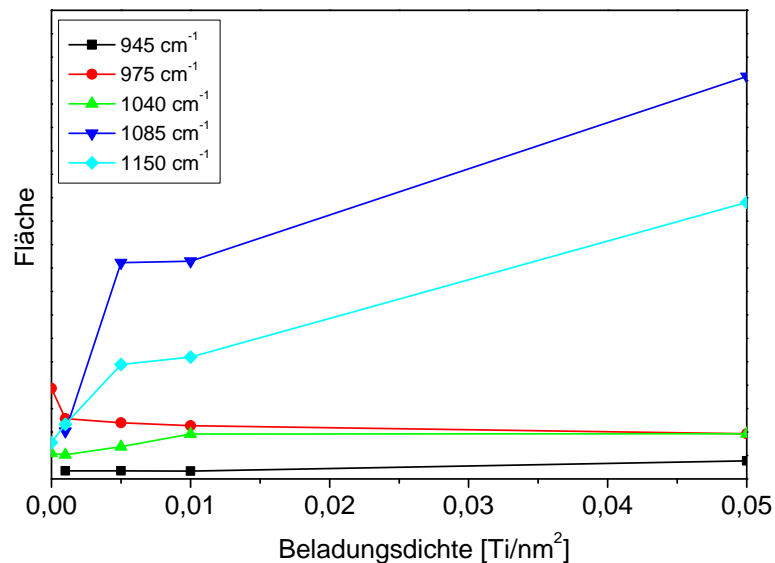
Ergebnisse der Linienprofilanalyse, aus denen kein signifikantes Signal berechnet werden konnte, wurden mit *n. b.* markiert.

Die Einheiten der Linienbreiten (FWHM) sind in cm⁻¹ angegeben, die Einheiten der Signalflächen in Absoluten Einheiten.

Zur Veranschaulichung des Verhältnisses von Peakwachstum zu Beladungsdichte sind in Abbildung 4.15 die Flächen der gerechneten Signale in Abhängigkeit von der Beladungsdichte dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 4.15.: Flächen der Signale aus der Linienprofilanalyse in Abhängigkeit von der Beladungsdichte: a) Gesamtübersicht 0–0,7 Ti nm⁻², b) Übersicht der dispersen Beladungsdichten 0–0,05 Ti nm⁻²

Auf Grundlage der Messdaten der Ti_xO_y/SBA-15-Proben können folgende Aussagen hinsichtlich der Struktur der Oberflächenspezies getroffen werden:

1.) Die in der Literatur^{[20] [26]} häufig der symmetrischen Ti-O-Si-Schwingung zugeordnete Bande bei 1085 cm⁻¹ steigt mit zunehmender Beladung an. Es ist daher davon

auszugehen, dass diese Bande in direktem Zusammenhang mit der Bildung der Titanoxid-Oberflächenspezies steht. In der Literatur wurde anhand der Lage dieser Bande eine Aussage über die Koordinierung der Titanoxid-Spezies getroffen. Bei einem im Volumen verankerten Titanzentrum liegt diese Bande im Bereich 1125 cm^{-1} [20], während sie bei einer leicht verzerrten tetraedrischen Oberflächenspezies bei 1085 cm^{-1} [26] liegt. Die experimentellen Daten der UV-Raman-Messungen weisen nicht eindeutig auf die Bildung einer oligomerisierten Titanoxid-Spezies hin, die beispielsweise aus den UV-Vis-Messdaten hervorgeht.

2.) Die Ergebnisse der Linienprofilanalyse zeigen einen deutlichen Anstieg der im Allgemeinen der SiO_2 -Phononen-Schwingung zugeordneten Bande bei 1150 cm^{-1} . Bereits ab einer Beladung von $0,005\text{ Ti nm}^{-2}$ ist eine Intensitätszunahme dieser Bande erkennbar. Dabei könnte es sich zum einen um eine Verzerrung des Gitters durch die Einbindung des Titanatoms handeln, wobei jedoch offen bleibt, warum es zu einer Signalzunahme statt zu einer Signalabnahme der Gitterschwingung kommt. Zum anderen könnte es sich bei der Signalzunahme um 1150 cm^{-1} der SiO_2 -getragenen Titanoxid-Proben um eine Mischphase zwischen der Titanoxid-Oberflächenspezies und einer TiO_4 -Volumenspezies handeln. Dazu müsste es während des Syntheseprozesses zu einem Austausch von Silizium-Gitteratomen durch Titanatome kommen. Das Signal bei 1150 cm^{-1} könnte dann analog zu den TS-1-Systemen [20] betrachtet werden und ein Indiz für die Bildung einer $\text{Ti}(\text{-O-Si})_4$ -Spezies sein.

3.) Neben der Abnahme der Si-OH-Schwingung bei 975 cm^{-1} , die den Verbrauch von Si-OH aufgrund der Bildung der Titanoxid-Spezies bestätigt, kann mit steigender Beladung ebenfalls eine Bande bei $945\text{--}955\text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen werden. In der Literatur wird diese Bande unter anderem einer Ti-OH-Schwingung [104] oder einer asymmetrischen Ti-O-Si-Schwingung [105] [118] zugeordnet.

4.) Neben den in der Literatur beschriebenen Banden identifiziert die Linienprofilanalyse eine weitere Bande im Bereich $1040\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, deren Ursprung verschiedene Ursachen haben kann: (i) Es könnte sich um eine *interphase*-Schwingung des SiO_2 -Trägers und der Oberflächenspezies handeln, bei der über eine Kopplung des Titanoxids und des SiO_2 -Trägers ein Impulstransfer vom Träger nach TiO_x stattfindet. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, dass diese Bande mit steigender Beladung ebenfalls zunimmt, während sie bei sehr geringen Beladungsdichten keinen signifikanten Beitrag aufweist. (ii) Es könnte sich jedoch auch, wie in Gao et al. [104] beschrieben, um eine Ti-OH-Schwingung der Oberflächenspezies handeln. Aus den FT-IR-Daten der Titanoxid-Spezies konnte bereits die Existenz einer Ti-OH-Spezies in Betracht gezogen werden. Die Bande bei 1040 cm^{-1} könnte daher ebenfalls ein Indiz für diese Bande sein.

4.3.4 Zusammenfassung

Die spektroskopische Untersuchung an SiO₂-getragenen Titanoxid mittels UV-Vis-, FT-IR- sowie UV-Raman-Spektroskopie hat zu neuen Einblicken in die Struktur der Titanoxid-Oberflächenspezies unter sowohl hydratisierten (UV-Vis) als auch dehydratisierten (UV-Vis, FT-IR, UV-Raman) Bedingungen geführt.

1. UV-Vis-Studien unter sowohl hydratisierten als auch dehydratisierten Bedingungen konnten zeigen, dass sich die Struktur der Titanoxid-Oberflächenspezies während einer Hydratisierung nicht ändert. Unabhängig von den Umgebungsbedingungen konnten bei den untersuchten Proben Absorptionsbanden bei 220–238 nm sowie 275 nm nachgewiesen werden, wobei die Bande bei 220 nm mit steigender Titanoxid-Beladung, im Einklang mit Ergebnissen von Gao et al.^[104], signifikant rotverschoben ist. Die Bandenpaare können mit Hilfe von Referenzmaterialien einer tetraedrisch bzw. oktaedrischen Oberflächenspezies zugeordnet werden. Hierbei stellen die Absorptionsbanden den LMCT des Liganden mit dem freien d-Orbital des Titanzentrums ($\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{3+} - \text{O}^-$) dar. Die Verschiebung der Bande von 220 nm nach 238 nm kann ein Indiz für eine Oligomerisierung der tetraedrischen Spezies sein.^{[104] [108]} Diese Oligomerisierung konnte mit Hilfe der Bestimmung der Bandkantenenergie E_g bestätigt werden. Ein Vergleich der Bandkantenenergien der experimentell untersuchten Proben unter dehydratisierten Bedingungen mit den Ergebnissen von Hardcastle et al.^[124] beweist die Koexistenz von sowohl tetraedrisch koordinierten als auch oktaedrisch koordinierten Titanoxid-Strukturen. Dieses Ergebnis widerlegt die in der Literatur verbreitete Annahme, dass eine Oligomerisierung der Oberflächenspezies eine streng von der Beladungsdichte abhängige Variable ist und unter hochdispersen Bedingungen nicht stattfindet.

2. Die Untersuchung der Oberflächenstruktur mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie ermöglicht die qualitative Untersuchung von Oberflächen-OH-Gruppen. Neben den Si-OH-Banden des SiO₂-Trägers^[79] konnte mit Hilfe der FT-IR-Untersuchungen ebenfalls die Existenz von Ti-OH-Banden unter dehydratisierten Bedingungen nachgewiesen werden. Diese bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Banden geben wichtige Hinweise auf die Struktur der Oberfläche. Bisherige Untersuchungen auf Basis der UV-Raman-Spektroskopie in Kombination mit UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen eines modifizierten TS-1-Zeolithen konnten eine oktaedrische TiO₆-Struktur identifizieren^[105]. Es ist jedoch fraglich, ob die Struktur des Zeoliths mit der des amorphen SiO₂ vergleichbar ist. Die IR-Ergebnisse der Ti_xO_y/SBA-15-Proben geben Grund zur Annahme, dass die tetraedrischen und/oder oktaedrischen Titanoxid-Oberflächenspezies Ti-OH-Bindungen aufweisen und sich somit eine Spezies der Form (OH)_xTi(-O-Si)_{4-x} ausbildet. Eine quantitative Aussage bzgl. dieser Bindung ist auf Basis IR-spektroskopischer Untersuchungen allerdings nicht möglich.

3. UV-Raman-Untersuchungen an $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ wurden unter dehydratisierten Bedingungen durchgeführt. In vorangegangenen UV-Vis-Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass eine Hydratisierung keine strukturellen Änderungen der Oberflächenspezies zur Folge hat. Dennoch haben die Ergebnisse der UV-Raman-Untersuchungen zu bedeutenden Informationen hinsichtlich der Struktur, aber auch hinsichtlich der Interaktion zwischen SiO_2 -Träger und Oberflächenspezies geführt. Außer der charakteristischen Bande bei 1085 cm^{-1} , die einer Ti-O-Si-Schwingung^[26] zugeordnet werden kann, geben die UV-Raman-Ergebnisse Hinweise auf eine weitere Bande bei $1040\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$. Bei dieser in der Literatur bisher nicht identifizierten Bande handelt es sich möglicherweise um eine *interphase*-Mode, bei der die Titanoxid-Oberflächenspezies mit dem SiO_2 -Träger interagiert (Impulstransfer SiO_2 -Träger \rightarrow Oberflächenspezies). Ein weiteres signifikantes Ergebnis der UV-Raman-Untersuchungen ist das Ansteigen der Bande bei 1150 cm^{-1} mit steigender Beladungsdichte. Eine mögliche Ursache für dieses Signal könnte eine Einlagerung des Titanatoms in das SiO_2 -Gitter darstellen. Diese Interpretation ist völlig konsistent mit UV-Raman-Untersuchungen an TS-1-Systemen, bei denen die *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung bei 1125 cm^{-1} detektiert wird. Die Anwendung verschiedener spektroskopischer Methoden auf SiO_2 -getragenes Titanoxid konnte neue Hinweise auf die Struktur der Oberflächenspezies, aber auch hinsichtlich der Interaktion zwischen SiO_2 -Träger und der Oberflächenspezies geben. Um ein vollständiges Bild der Oberflächenspezies zu erhalten bzw. ein mögliches Oligomerisierungsverhalten präzise zu untersuchen, ist die gezielte Analyse von dispersen Systemen erforderlich. Hierfür stellt die UV-Raman-Spektroskopie eine wertvolle Methode dar, welche mit Hilfe der selektiven Resonanzverstärkung die Normalmoden der Oberflächenspezies gezielt verstärken kann.

5 Normalmodenanalyse der Oberflächenspezies

5.1 Oberflächenmodelle der dispersen Vanadiumoxid-Spezies

Bei der computergestützten Simulation ist die Wahl des Modellsystems für die spätere Interpretation der Normalmoden wegweisend. Bisherige Untersuchungen auf Basis einer Kraftfeldanalyse^[29] haben das Trägermodell stark reduziert. Jedoch haben DFT-Studien^{[125] [28]} gezeigt, dass Schwingungen als Resultat von Interaktionen verschiedener Bindungen betrachtet werden müssen und nicht als lokalisiert interpretiert werden können.^[42] Das bedeutet, dass das Trägermaterial auf die charakteristischen Schwingungen der Oberflächenspezies Einfluss nehmen kann und dass damit zu vermuten ist, dass die Interaktion zwischen SiO₂-Träger und Oberflächenspezies von Bedeutung für die Zuordnung der Raman-Banden ist. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein Zweiphasensystem, bestehend aus der Oberflächenspezies und dem SiO₂-Träger, auf Basis von hydroxylierten/unhydroxylierten monomeren/dimeren Modellen in Kombination mit einem POSS-Molekül untersucht. Wie bereits in Abschnitt 2.6.3 beschrieben, hat sich das POSS-Modellträgermaterial in einer Vielzahl von DFT-Untersuchungen^{[43] [21]} aufgrund seiner symmetrischen Geometrie etabliert und wird in dieser Untersuchung ebenfalls als Modellträger verwendet.

Die detaillierte Struktur der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies ist bisher nicht zweifelsfrei geklärt. Es wird jedoch angenommen, dass der Oligomerisierungsgrad der Oberflächenspezies mit steigender Beladungsdichte zunimmt. Bei sehr geringen Beladungsdichten, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, kann davon ausgegangen werden, dass die Majoritätsspezies aus monomeren bzw. kurzkettigen oligomeren Spezies besteht. Weiterhin ist anzunehmen, dass die Oberflächenspezies sowohl unter hydratisierten als auch unter dehydratisierten Bedingungen V-OH-Bindungen aufweisen kann. Anhand der folgenden vier Modelle soll die Oberflächenspezies möglichst realitätsnah beschrieben werden.

5.1.1 Unhydroxylierte monomere Oberflächenspezies

Die in der Literatur am häufigsten untersuchte Struktur der Oberflächenspezies ist die des isolierten unhydroxylierten monomeren Vanadiumoxids.^[42] Diese Struktur ist durch eine dreifache Anbindung der Vanadiumoxid-Spezies über V-O-Si-Bindungen an das Trägermaterial charakterisiert. Methodisch wird dies realisiert, indem eines der Siliziumatome des POSS-Moleküls durch ein Vanadiumatom ersetzt wird und die Bindungslängen ange-

passt werden. Weiterhin wird ein terminales Sauerstoffatom hinzugefügt und mit einer Doppelbindung zum Vanadium abgesättigt.

Abbildung 5.1 veranschaulicht die Struktur des Modells. Deutlich zu erkennen ist die dreifache Adaptierung an das Trägermaterial sowie die würfelartige Grundstruktur des SiO₂-Trägers. Für die Simulation der Modelle werden neben den geometrischen Parametern der Atome chemische Bindungen in Form von Bindungskraftkonstanten definiert.

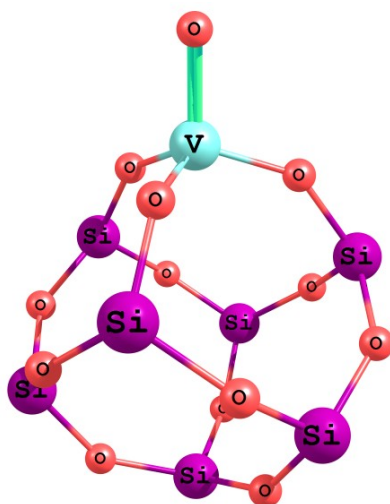


Abbildung 5.1.: Atommodell der unhydroxylierten monomeren Oberflächenspezies

Tabelle 5.1 stellt die verwendeten Startparameter der Bindungskraftkonstanten des Modells dar. Diese werden aus den Validierungsmodellen der in Abschnitt 2.6 dargestellten Modelle berechnet und in Kombination mit den Raman-Banden bei 930, 1035 sowie 1060 cm⁻¹ als Startparameter für eine sukzessive Parameterverfeinerung verwendet. Die finalen Werte der Kraftkonstanten sind ebenfalls in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1.: Kraftkonstanten für die unhydroxylierte monomere VO_x/POSS-Spezies. Die Einheiten der Kraftkonstanten sind in mdynÅ⁻¹ angegeben.

	$f(\text{V}=\text{O})$	$f(\text{V}-\text{O})$	$f(\text{Si}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{Si}}$	$f(\text{Si}-\text{O})_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$
Startparameter	7,7	4.5	4	4
nach Verfeinerung	7,56	4,6	4,14	4,18

5.1.2 Hydroxylierte monomere Oberflächenspezies

Neben der isolierten und dreifach verankerten Vanadiumoxid-Spezies, so wie sie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde, wurde in jüngerer Vergangenheit die Möglichkeit der Koexistenz einer hydroxylierten Oberflächenspezies vorgeschlagen, so wie sie in Abbil-

dung 5.2 dargestellt ist.^{[28] [12]} Hierbei ist die Oberflächenspezies über zwei ankernde V-O-Si-Bindungen an den SiO₂-Träger gebunden. Das verbleibende freie Sauerstoffatom wird mit einem Wasserstoffatom abgesättigt und repräsentiert eine Hydroxylierung der Oberflächenspezies.

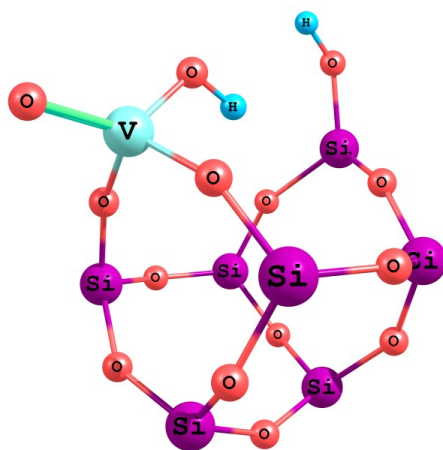


Abbildung 5.2.: Atommodell der hydroxylierten monomeren Oberflächenspezies

Die Kraftkonstanten $f(\text{V}=\text{O})$, $f(\text{V}-\text{O})$, $f(\text{Si}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{Si}}$ und $f(\text{Si}-\text{O})_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$ wurden aus den Ergebnissen der Parameterverfeinerung für die unhydroxylierte monomere Spezies entnommen, da sich die Bindungsstärken der nicht beteiligten Bindungspartner im Zuge einer Hydroxylierung nicht oder nur insignifikant ändern sollten. Der Wert der Kraftkonstanten $f(\text{O}-\text{H})$ wurde aus der Arbeit von Shivaglal et al.^[126] entnommen und während der Simulation ebenfalls als unverändert angenommen. Die Bande bei 1035 cm^{-1} wurde als Referenz für den *Least Square*-Algorithmus verwendet. Die Lage dieser Bande wird hauptsächlich durch die Kraftkonstanten $f(\text{V}=\text{O})$, $f(\text{V}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{Si}}$ sowie $f(\text{Si}-\text{O})$ determiniert. Die Schrittweite der Iterationsschritte wurde auf $0,01\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ und die maximale Abweichung vom Startwert auf $1\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ festgelegt. Aus der Simulation wurde über eine Parameterverfeinerung und die Normalmode der Vanadyl-Streckschwingung bei 1020 cm^{-1} für die Kraftkonstante $f(\text{V}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{H}}$ der Wert von $4,31\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ berechnet.

5.1.3 Unhydroxylierte dimere Oberflächenspezies

Für die Simulation einer oligomerisierten Vanadiumoxid-Oberflächenspezies wird eine dimer Struktur entwickelt, bei der zwei benachbarte Monomere über eine V-O-V-Bindung gekoppelt sind. Durch die Kopplung der Vanadium-Zentren kann es zu einer Interaktion der gekoppelten Monomere kommen und sie haben somit direkten Einfluss auf die spektrale Position und den Charakter der Normalmoden. Die Adaptierung der Vanadiumoxid-Spezies erfolgt über je zwei ankernde V-O-Si-Bindungen an den SiO₂-

Träger und eine V-O-V-Bindung zwischen den gekoppelten Monomeren, wie in Abbildung 5.3 dargestellt.

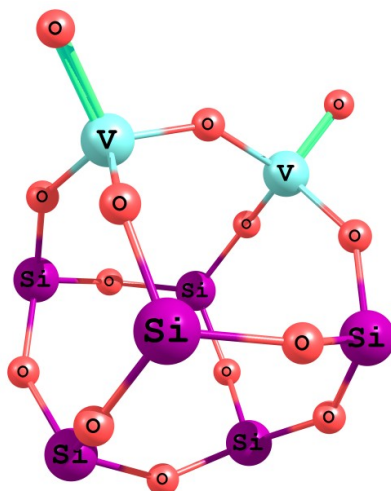


Abbildung 5.3.: Atommodell der unhydroxylierten dimeren Oberflächenspezies

Für die Simulation und Verfeinerung der Kraftkonstante $f(\text{V-O})_{\text{V-O-V}}$ wurden alle weiteren Kraftkonstanten aus den bereits verfeinerten Modellen der monomeren Spezies unter der Annahme übernommen, dass sie unverändert bleiben. Die Kraftkonstante $f(\text{V-O})_{\text{V-O-V}}$ wurde mit einer Schrittweite von $0,01 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ und einer maximalen Abweichung vom Startwert von $1 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ anhand der Raman-Bande bei 1035 cm^{-1} verfeinert.

5.1.4 Hydroxylierte dimere Oberflächenspezies

Die Simulation des hydroxylierten Dimers soll Aufschlüsse über den Einfluss einer Hydroxylierung der oligomerisierten Oberflächenspezies geben. Das zu simulierende Dimer, wie es in Abbildung 5.4 dargestellt ist, besteht aus zwei Monomeren, die über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind. Die Anbindung der Oberflächenspezies an das SiO_2 -Trägermaterial wird über eine bzw. zwei ankernde V-O-Si-Bindungen erreicht. Bei einem der beiden Monomere wird eine V-O-Si-Bindung zu Gunsten einer OH-Bindung aufgelöst. Das am SiO_2 verbleibende freie Sauerstoffatom wird mit Wasserstoff abgesättigt. Die Geometrie dieser hydroxylierten Struktur wird angepasst, indem das POSS-Gerüst an den Ecken, an denen sich die Vanadiumatome befinden, leicht nach außen aufgeklappt wird. Weiterhin nimmt das Monomer, an dem die OH-Bindung angekoppelt ist, eine tetraedrische Struktur an. Die Simulation des hydroxylierten Dimers soll Aufschlüsse über den Einfluss einer Hydroxylierung der oligomerisierten Oberflächenspezies geben. Das zu simulierende Dimer, wie es in Abbildung 5.4 dargestellt ist, besteht aus zwei Monomeren, die über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind. Die Anbindung

der Oberflächenspezies an das SiO_2 -Trägermaterial wird über eine bzw. zwei ankernde V-O-Si-Bindungen erreicht. Bei einem der beiden Monomere wird eine V-O-Si-Bindung zu Gunsten einer OH-Bindung aufgelöst. Das am SiO_2 verbleibende freie Sauerstoffatom wird mit Wasserstoff abgesättigt. Die Geometrie dieser hydroxylierten Struktur wird angepasst, indem das POSS-Gerüst an den Ecken, an denen sich die Vanadiumatome befinden, leicht nach außen aufgeklappt wird. Weiterhin nimmt das Monomer, an dem die OH-Bindung angekoppelt ist, eine tetraedrische Struktur an.

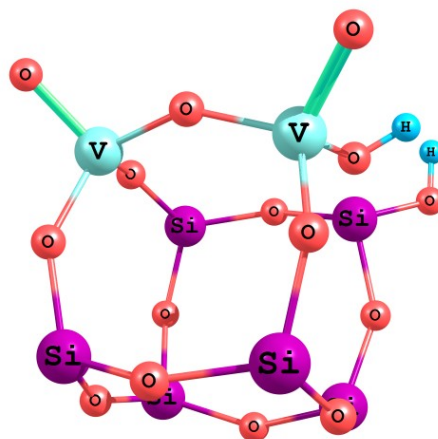


Abbildung 5.4.: Atommodell der hydroxylierten dimeren Oberflächenspezies

Anders als bei den vorherigen Modellen ist beim hydroxylierten Dimer eine Verfeinerung der Werte für die Kraftkonstanten nicht nötig, da bereits alle Kraftkonstanten bestimmt wurden und im Allgemeinen nicht stark von der Geometrie der Oberflächenspezies abhängen sollten.

5.2 Normalmodenanalyse der monomeren Modelle

In diesem Abschnitt werden die Normalmoden der monomeren Modelle berechnet und der Einfluss des SiO_2 -Trägers, die Anbindung der Vanadiumoxid-Spezies und die Anbindung von Hydroxyl-Gruppen auf die spektrale Position der Normalmoden diskutiert. Auf Grundlage der Ergebnisse der Normalmodenanalyse sollen im Verlauf der Arbeit in Kombination mit experimentellen UV-Raman-/FT-IR-/UV-Vis-Untersuchungen neue Erkenntnisse über die Natur der Oberflächenspezies gewonnen werden.

5.2.1 Anbindung der monomeren Oberflächenspezies an POSS

Die Anbindung der Oberflächenspezies ist für die Interpretation der charakteristischen Schwingungen von zentralem Interesse. In dem von Moisii et al.^[29] verwendeten Modell wurde die Adaptierung an das SiO_2 -Trägermaterial über die Anbindung von drei

Siliziumatomen an die VO_x -Spezies realisiert. Diese recht einfache Betrachtung hat das Potential, Einflüsse der Siliziumatome auf die charakteristischen Schwingungen zu verdeutlichen, jedoch kann das 8-Atom-Modell die Eigenschaften des realen SiO_2 -Trägers möglicherweise nicht ausreichend beschreiben.^{[63] [125] [28]} In diesem Abschnitt wird der Einfluss des POSS-Trägers auf die charakteristischen Raman-Banden untersucht. Dabei steht nicht nur die Anbindung der Oberflächenspezies über die ankernden V-O-Si-Bindungen im Fokus der Untersuchungen, sondern ebenfalls der Einfluss der Phasenbeziehung zwischen den ankernden V-O-Si-Bindungen auf dieselben. Es kann davon ausgegangen werden, dass die V-O-Si-Bindungen signifikant die Steifheit des Zweiphasensystems beeinflussen. Weiterhin ist davon auszugehen, dass es über eine Kopplung der Vanadiumoxid-Spezies an den SiO_2 -Träger zu einem Impulstransport des Trägers auf die Oberflächenspezies kommen kann, welcher sowohl die Lage als auch den Charakter der Schwingung beeinflussen kann.

5.2.1.1 Bedeutung des SiO_2 -Trägers für die Interpretation der Raman-Banden

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Modellträgers auf die Normalmoden der Oberflächenspezies untersucht. Aufgrund der mechanisch-chemischen Kopplung des Trägers mit der Vanadiumoxid-Spezies ist davon auszugehen, dass der SiO_2 -Träger mit der Oberflächenspezies interagiert und daher Einfluss auf die Normalmoden der Oberflächenspezies hat. Dazu wird die Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ in einem Bereich von $4\text{--}4,5 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ variiert und eine Korrelation zwischen den Normalmoden und der Kraftkonstante hergestellt.

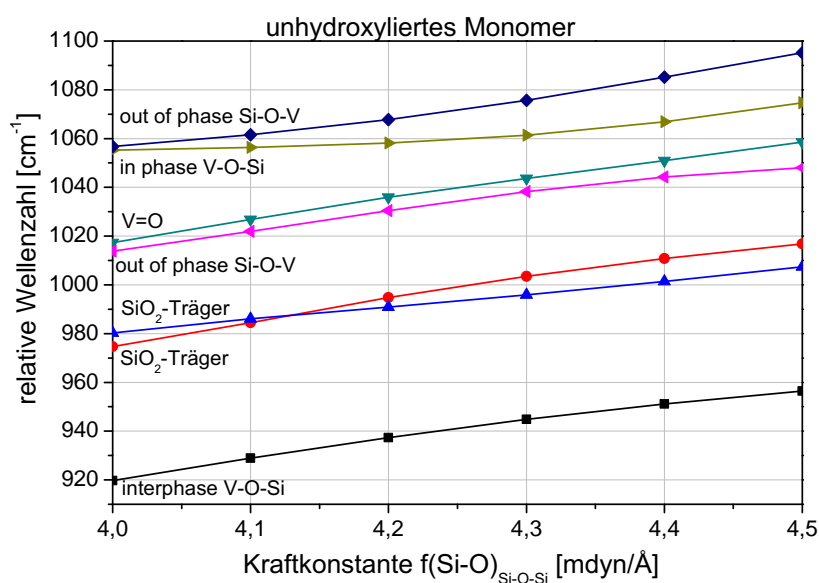


Abbildung 5.5.: Position der Normalmoden in Abhängigkeit der Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ für das unhydroxylierte Monomer

Abbildung 5.5 stellt die Ergebnisse einer graduell stärker werdenden Anbindung der Oberflächenspezies an das Trägermaterial dar. Aus der Darstellung lassen sich drei Kernaussagen hinsichtlich der Position der Normalmoden treffen.

- (i) Mit steigender Anbindung an den SiO₂-Träger verschieben sich die Normalmoden zu höheren Wellenzahlen. Diese Beobachtung erscheint aus physikalischer Sicht plausibel, da nach $\tilde{\nu} \propto \sqrt{f}$ die Frequenz einer Schwingung proportional zur Kraftkonstante ist.
- (ii) Neben oberflächenspezifischen Normalmoden gibt es ebenfalls Normalmoden mit Ursprung im SiO₂-Träger. Dieses Ergebnis erscheint ebenfalls plausibel, da der SiO₂-Träger aus physikalischer Sicht ebenfalls ein schwingungsfähiges Feder-Masse-System ist, dessen Bewegung in Form einer Differentialgleichung beschrieben werden kann.
- (iii) Nahe beieinander liegende Normalmoden können sich mit zunehmender Kraftkonstante kreuzen. Bereits eine Änderung der Kraftkonstante um 0,1 mdynÅ⁻¹ kann zu einer veränderten Zuordnung führen. Dies ist insbesondere für die Banden des SiO₂-Trägers (980–990 cm⁻¹) des unhydroxylierten Monomers im Bereich von 4,14 mdynÅ⁻¹ von großer Bedeutung.

Neben der Untersuchung der Position der Raman-Banden ist auch der Einfluss der einzelnen Kraftkonstanten auf die Raman-Banden der Oberflächenspezies für das Verständnis der berechneten Modelle ausschlaggebend.

Tabelle 5.2.: Prozentuale Anteile der Kraftkonstanten an den Normalmoden der unhydroxylierten Spezies. Die Werte für die im Modell verwendeten Kraftkonstanten sind $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}} = 4,1 \text{ mdynÅ}^{-1}$, $f(\text{Si-O})_{\text{V-O-Si}} = 4,14 \text{ mdynÅ}^{-1}$, $f(\text{V-O}) = 4,6 \text{ mdynÅ}^{-1}$, $f(\text{V=O}) = 7,56 \text{ mdynÅ}^{-1}$. Die relativen Wellenzahlen sind in cm⁻¹ angegeben.

	930	988	989	1025	1030	1057	1063
$f(\text{V=O})$	3	4	0	28	0	0	0
$f(\text{V-O})$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	16	18	23
$f(\text{Si-O})_{\text{V-O-Si}}$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	21	29
$f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$	75	74	89	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Die mit n.b. markierten Angaben sind aufgrund der Limitierung der Software nicht präzise bestimmbar.

Tabelle 5.2 verdeutlicht den Einfluss der Kraftkonstanten auf die jeweilige Schwingung. Aus den Daten der prozentualen Anteile der Kraftkonstanten an den Normalmoden lassen sich folgende Aussagen treffen:

- (I) Die Kraftkonstante einer Bindung determiniert nicht allein die charakteristische Schwingung. Daher dürfen diese Schwingungen nicht als lokalisiert, d. h. unter ausschließlicher Zugrundelegung eines zweiatomigen Oszillators, angenommen werden, da aufgrund der Kopplung einzelner Bindungen das System als Ganzes betrachtet werden

muss.

(II) Das Trägermaterial kann mit einem hohen Anteil an den charakteristischen Schwingungen der Oberflächenspezies beteiligt sein. Dies ist insbesondere bei der Schwingung bei 930 cm^{-1} der Fall. Obwohl diese Schwingung einen ähnlichen Charakter besitzt wie eine Vanadyl-Streckschwingung und daher häufig als eine Oberflächenschwingung interpretiert wird, bezieht sie einen Großteil ihres Impulses aus dem Trägermaterial und nicht, wie häufig angenommen, aus den Bindungen der Vanadiumoxid-Spezies.^[29] Die Betrachtung des hydroxylierten Monomers erfolgt auf der Grundlage ähnlicher Überlegungen. Auch hierbei wird die Anbindung an das SiO_2 -Trägermaterial sukzessiv verändert und der Einfluss auf die Position der Normalmoden untersucht.

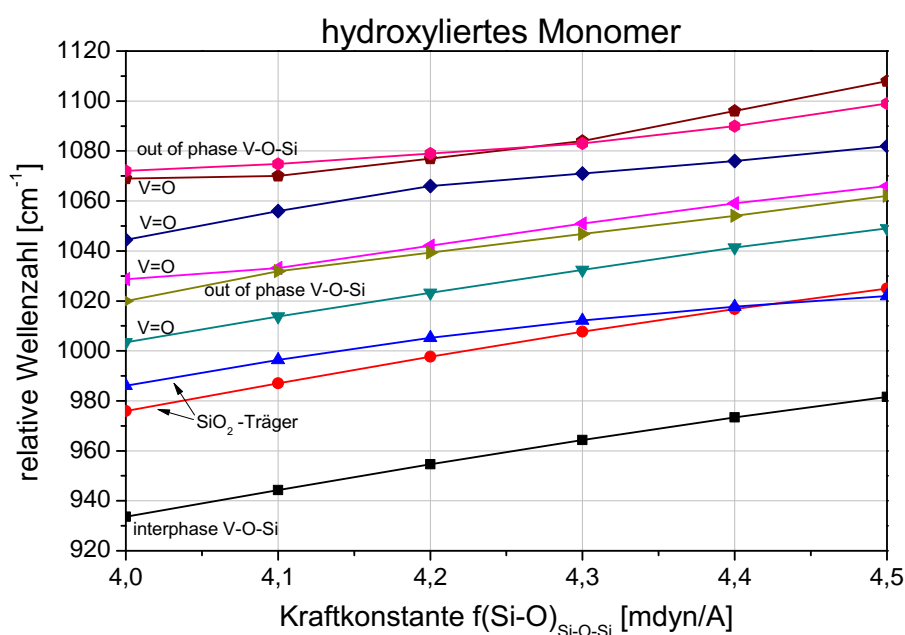


Abbildung 5.6.: Position der Raman-Banden in Abhängigkeit der Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ für das hydroxylierte Monomer

Bei der Untersuchung der Schwingungsmoden des hydroxylierten Monomers wird deutlich, dass die Anzahl der Normalmoden gegenüber der des unhydroxylierten Monomers zugenommen hat. Dies impliziert, dass die Freiheitsgrade des Systems zugenommen haben und folglich mehr Eigenwerte zu den Bewegungsgleichungen des betrachteten Systems existieren. Dennoch ist in Abbildung 5.6 zu erkennen, dass sowohl die Interpretation hinsichtlich der Normalmoden des Modells (i–iii) als auch die Interpretationen hinsichtlich der prozentualen Anteile der Kraftkonstanten (I–II) analog zu den Ergebnissen des unhydroxylierten Monomers getroffen werden können. Unter genauerer Betrachtung ist die Interpretation des hydroxylierten Monomers jedoch deutlich diffiziler als die des unhydroxylierten Monomers:

Die Schwingung bei 1035 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.6: dunkelgelbe Kurve) kann einer Vanadylschwingung zugeordnet werden, welche ihren Hauptanteil (39 %) aus der bin-

denden Kraftkonstante erhält. Beide ankernden V-O-Si-Bindungen schwingen hierbei gleichphasig. Beim Vergleich dieser Schwingung mit der Normalmode bei 1036 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.6; rosa Kurve) fällt, dass der Anteil der Vanadyl-Kraftkonstante auf 2 % gefallen ist und nun der Hauptanteil der Schwingung aus dem Trägermaterial kommt. Weiterhin schwingen die ankernden V-O-Si-Bindungen gegenphasig, was dazu führt, dass die Bindung aus globaler Sicht einen V-O-Si-Charakter annimmt. Eine analoge Interpretation ist für die Normalmoden bei 1071 und 1076 cm^{-1} zulässig (vgl. Abbildung 5.6; braune und lila Kurve). Diese Beispiele verdeutlichen sowohl die Bedeutung einer Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen als auch den Einfluss nichtbindender Kraftkonstanten auf eine Schwingung.

5.2.1.2 Bedeutung der ankernden V-O-Si-Bindungen

Bereits in Kapitel 5.2.1.1 wurde darauf eingegangen, dass die V-O-Si-Bindungen nicht nur die Verbindung zum SiO_2 -Träger darstellen, sondern über das Phasenverhalten maßgebend den Charakter der Schwingung der Oberflächenspezies beeinflussen. In diesem Abschnitt wird systematisch untersucht, inwiefern die Position der Normalmoden von der Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen abhängt. Es ist zu erwarten, dass die Position der Normalmoden mit hohen Anteilen der Kraftkonstante des SiO_2 -Trägers, $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$, mit der Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen korreliert ist. Um diesen Sachverhalt untersuchen zu können, wird die Position der Normalmoden in Abhängigkeit von der Kraftkonstante $f(\text{V-O})$ einer V-O-Si-Bindung des unhydroxylierten Monomers untersucht. Auf Grund der technischen Limitierung der Software können nicht immer alle Anteile der für die Normalmode verursachten Kraftkonstanten berechnet werden (Diese werden im Verlauf des Kapitels mit *n.b.* markiert. Es ist daher nicht auszuschließen, dass weitere Kraftkonstanten an der Auslenkung der inneren Koordinaten beteiligt sind.

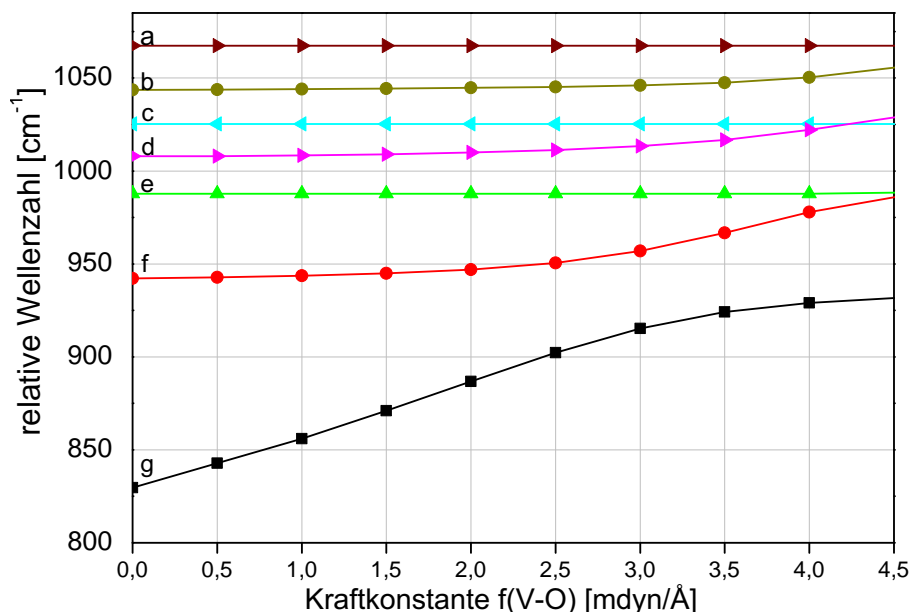


Abbildung 5.7.: Variation der Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen. Hierbei entspricht $f(\text{V-O}) = 0 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ einer Adaptierung mit zwei V-O-Si-Bindungen (monomere, unhydroxylierte Spezies, die nur mit zwei ankernden V-O-Si-Bindungen an das POSS-Gerüst verbunden ist), $f(\text{V-O}) = 4,5 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$ entspricht einer vollständigen Adaptierung mit drei V-O-Si-Bindungen (monomere, unhydroxylierte Spezies, die mit drei ankernden V-O-Si-Bindungen an das POSS-Gerüst verbunden ist). Hinweis: Es wurde keine Zuordnung der Normalmoden unternommen, da sich der Charakter der Schwingung mit zunehmender Kraftkonstante ändert. Zur besseren Übersicht ist lediglich eine Auswahl an Normalmoden dargestellt.

Abbildung 5.7 veranschaulicht das Verhalten der Normalmoden bei steigender Kraftkonstante ($f(\text{V-O})$). Hierbei kann zwischen zwei Gruppen von Normalmoden unterschieden werden: denen, die von einer Variation der Kraftkonstante unbeeinflusst bleiben (vgl. Abbildung 5.7 a, c, e), sowie denen, deren Lage sich mit der Änderung der Kraftkonstante $f(\text{V-O})$ verschiebt (vgl. Abbildung 5.7 b, d, f, g). Der Grund für das Auftreten dieser beiden Gruppen liegt in den die Bande determinierenden Kraftkonstanten. Banden aus der ersten Gruppe besitzen keine Anteile der Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ und können daher als reine Schwingungen der Oberflächenspezies eingeordnet werden, wohingegen Banden, deren Lage sich mit der Kraftkonstante ändert, Anteile von $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ besitzen. Weiterhin ist bei allen Normalmoden, deren Lage von der Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen abhängt, eine Tendenz in Richtung höherer Energien (Blauverschiebung der Normalmoden) für die jeweiligen Schwingungen zu erkennen. Der Grund für diese Verschiebung liegt in der Natur der schwingenden Spezies: Die reduzierte Masse und die Position der Normalmode sind nach $\tilde{\nu} \propto \sqrt{\frac{1}{\mu}}$ korreliert sodass die beteiligten Atome eine energetische Verschiebung der Normalmoden verursachen

5.2.2 Einfluss einer Hydroxylierung der monomeren Modelle

Nachdem in den vorherigen Kapiteln detailliert der Einfluss des Trägermaterials auf die charakteristischen Schwingungen der Oberflächenspezies beschrieben wurde, wird in diesem Abschnitt der Fokus auf den Einfluss der Hydroxyl-Gruppe mittels einer V-OH-Bindung auf die Lage der Normalmoden gelegt. Hierbei wird als Grundstruktur ein unhydroxyliertes Monomer verwendet, bei dem eine der ankernden V-O-Si-Bindungen aufgebrochen und durch eine Hydroxyl-Gruppe ersetzt wird.

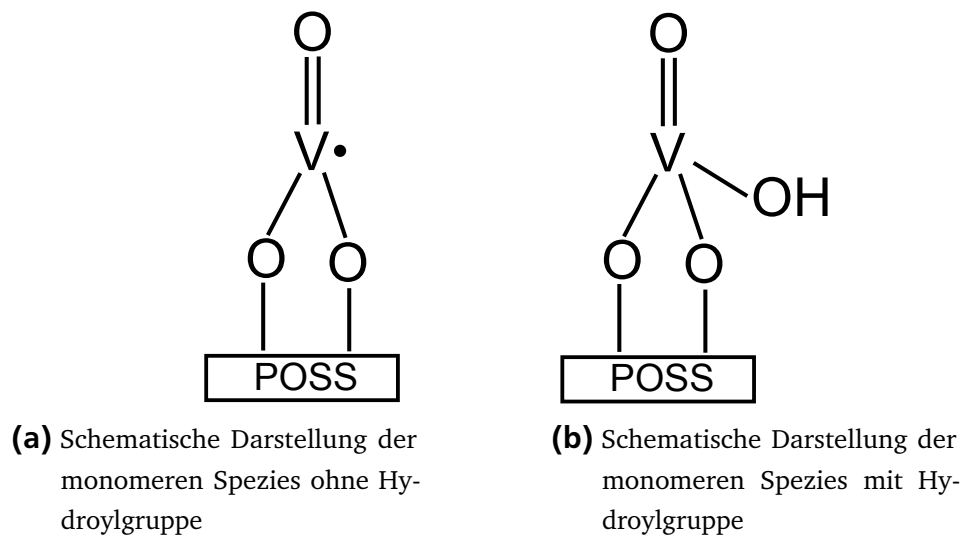


Abbildung 5.8.: Oberflächenmodelle zur Simulation des Einflusses einer Hydroxylierung der monomeren Spezies auf die Normalmoden der Oberflächenspezies

Wie in Abbildung 5.8 dargestellt, unterscheiden sich die beiden Modelle in der Anbindung einer Hydroxylgruppe an das Vanadium-Zentrum. Hierbei wird die Geometrie der Oberflächenspezies konstant gehalten, um Verschiebungen der Normalmoden aufgrund von geometrischen Veränderungen auszuschließen, sodass eine mögliche Verschiebung auf den Einfluss der Hydroxyl-Gruppe zurückzuführen ist.

Tabelle 5.3.: Einfluss der Hydroxyl-Gruppe auf die Position und den Charakter der Normalmoden. Die relativen Wellenzahlen der Normalmoden sind in Klammern und in der Einheit cm^{-1} angegeben

Spezies aus Abbildung 5.8a	Spezies aus Abbildung 5.8b
<i>interphase</i> -Si-O-V (930)	<i>interphase</i> -Si-O-V (948)
SiO ₂ -Träger (988)	SiO ₂ -Träger (991)
SiO ₂ -Träger (989)	SiO ₂ -Träger (1000)
	V=O (1017)
V=O (1025)	V=O (1035)
<i>out-of-phase</i> -V-O-Si (1030)	<i>out-of-phase</i> -V-O-Si (1036)
V=O (1057)	<i>in-of-phase</i> -V-O-Si (1061)
	V=O (1071)
<i>out-of-phase</i> -V-O-Si (1063)	<i>out-of-phase</i> -V-O-Si (1076)

Die in Tabelle 5.3 dargestellten Normalmoden für die Spezies aus Abbildung 5.8a beinhalten Informationen sowohl hinsichtlich der Position der Normalmoden als auch bzgl. des Charakters der Normalmoden:

(i) Im Vergleich zu der Spezies aus Abbildung 5.8a zeigt die Spezies aus Abbildung 5.8b eine signifikante Blauverschiebung der charakteristischen Schwingungen der Oberflächenspezies. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von DFT-Studien auf Basis unhydroxylierter bzw. hydroxylierter Monomere auf amorphem SiO₂,^[127] in denen ebenfalls eine Blauverschiebung im Falle der hydroxylierten Spezies beobachtet wurde. Die Ursache für die energetisch höhere Lage der Normalmoden der Spezies aus Abbildung 5.8b ist die Erhöhung der reduzierten Masse gegenüber der Spezies aus Abbildung 5.8a zu erklären.

(ii) Die Hydroxyl-Gruppe kann Einfluss auf den Charakter einer Schwingung nehmen. Abbildung 5.9 stellt schematisch die Richtungsvektoren dar, so wie sie bei einer gleichphasigen Schwingung sowohl der Spezies aus Abbildung 5.8a als auch der Spezies aus Abbildung 5.8b auftreten. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich mit steigender Adaptierung der Hydroxyl-Gruppe der Richtungsvektor des Vanadiums relativ zu dem der Sauerstoffatome der ankernden V-O-Si-Bindung aber auch des doppelt gebundenen Sauerstoffs verschiebt (vor der Adaptierung schwingen sowohl das Vanadiumatom als auch die Sauerstoffatome in der Blattebene, wohingegen das Vanadiumatom mit gradueller Adaptierung der Hydroxyl-Gruppe senkrecht zur Blattebene schwingt) und einen graduellen Übergang einer V=O-Schwingung bei 1057 cm^{-1} zu einer *in phase*-Si-O-V-Schwingung bei 1061 cm^{-1} hervorruft.

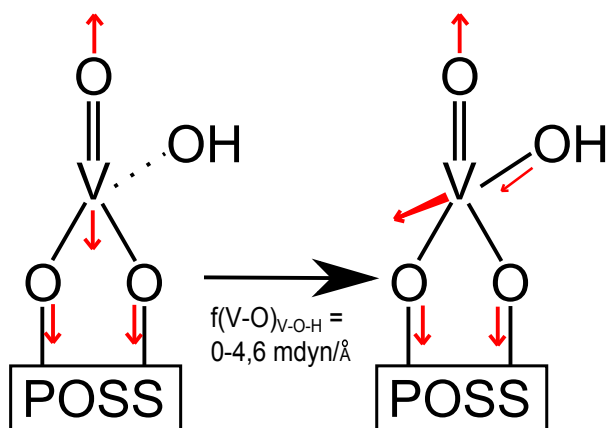
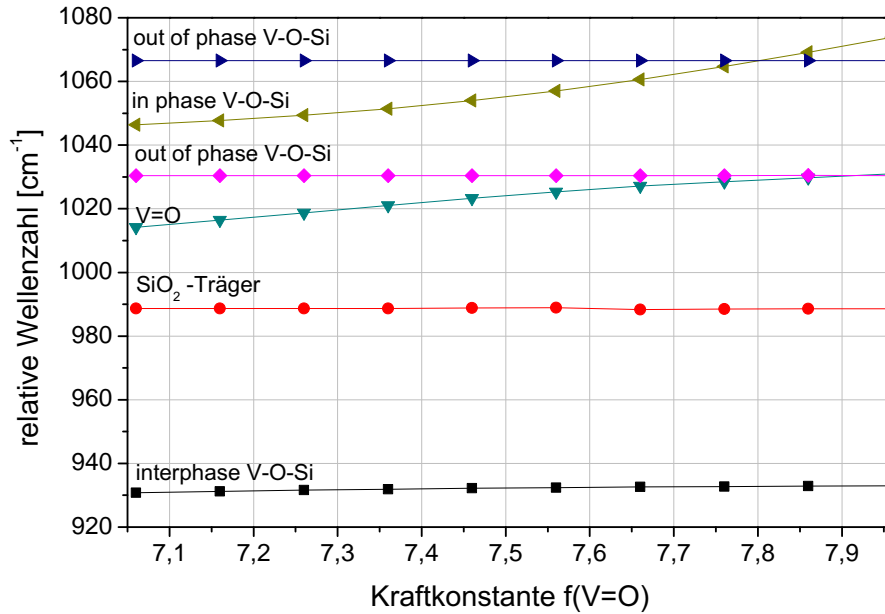


Abbildung 5.9.: Einfluss der Hydroxyl-Gruppe auf den Charakter einer Schwingung

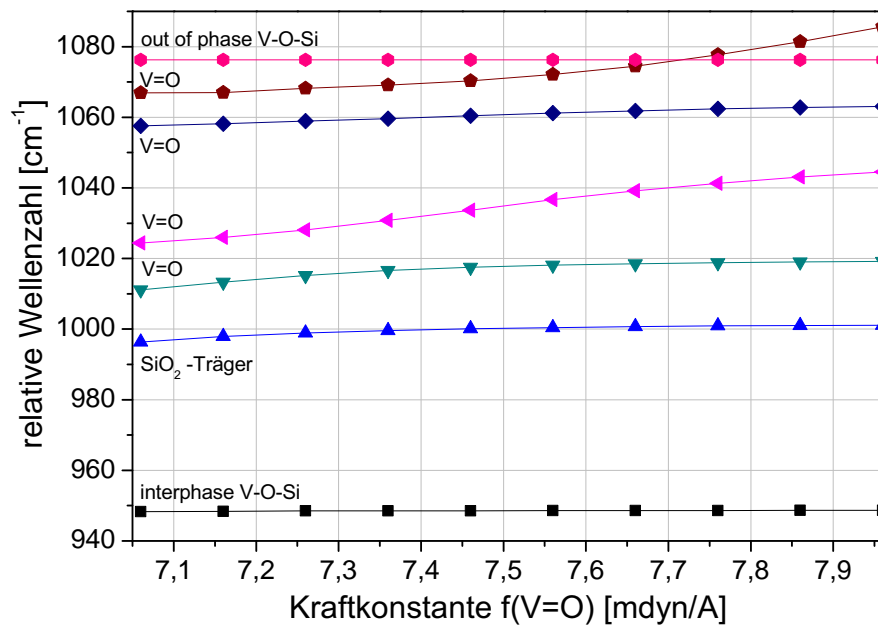
(iii) Schwingungen, deren Charakter maßgeblich durch die Kraftkonstante des Trägermaterials bestimmt wird, werden von einer Hydroxylierung der Spezies nur insignifikant beeinflusst.

5.2.3 Einfluss der terminalen Vanadylbindung

Die Vanadyl-Bande ist eine charakteristische Bande sowohl bei der experimentellen^{[97] [63] [65] [13] [128] [58]} als auch theoretischen Analyse^{[63] [29] [125]} der Spezies. Die Bande wird häufig dem Bereich $1020-1040 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Neuere Studien auf Grundlage von Vis-Raman-Messungen^[12] haben die Koexistenz von sowohl hydroxylierten als auch nicht hydroxylierten Vanadiumoxidspezies auf SBA-15 unter dehydratisierten Bedingungen nachweisen können. Darauf basierend wurde der Einfluss der Kraftkonstante der Vanadylbindung auf die Lage der Normalmoden der hydroxylierten sowie unhydroxylierten Spezies untersucht. Es ist dabei anzunehmen, dass die spektrale Lage der Normalmoden mit Anteilen der Vanadyl-Kraftkonstante von deren Werten abhängt. Die Kraftkonstante der V=O-Bindung wurde in den dargelegten Modellen auf Grundlage des in Abschnitt 2.6.1 beschriebenen Referenzmodells gewählt und mit Hilfe von experimentellen Daten (vgl. Kapitel 4.2.3) bestätigt.



(a) Berechnete Position der Normalmoden des unhydroxylierten Monomers



(b) Berechnete Position der Normalmoden des hydroxylierten Monomers

Abbildung 5.10.: Einfluss der Kraftkonstante $f(V=O)$ auf die Lage der charakteristischen Raman-Banden des (a) unhydroxylierten Monomers sowie des (b) hydroxylierten Monomers. Hinweis: Zur besseren Übersicht wird nur eine Auswahl an Normalmoden der Modelle dargestellt.

Abbildung 5.10 stellt den Einfluss der Kraftkonstante $f(V=O)$ auf die Lage der Normalmoden für die beiden untersuchten Modelle dar. Aus den Abbildungen ist zu erkennen, dass auch hier zwei Gruppen von Normalmoden existieren: zum einen die Gruppe von Normalmoden, die von der Variation der Kraftkonstante unbeeinflusst bleiben, und zum anderen die Gruppe derjenigen, deren Position sich mit variierender Kraftkonstante

ändert. Die von der Kraftkonstante abhängige Position der Normalmoden ist sowohl bei der Interpretation als auch bei der Wahl des Modells von großer Bedeutung. Moisii et al.^[29] verwendeten als Startparameter $6,4 \text{ m dyn Å}^{-1}$ für die Simulation des 8-Atom-Modells auf Basis von MnO_3F .^[129] Die Verfeinerung dieses Parameters im Zuge der Simulation hat den Wert auf $5,74 \text{ m dyn Å}^{-1}$ korrigiert.^[29] Basierend auf diesem Wert wurde die Streckschwingung der Vanadylbande bei 923 cm^{-1} zugeordnet, wohingegen die Bande bei 1033 cm^{-1} als eine ankernden Si-O-V-Bindung identifiziert wurde. Der in dieser Simulation verwendete Startparameter von $7,6 \text{ m dyn Å}^{-1}$ liegt deutlich über dem von Moisii et al.^[29] gewählten Parameter und wurde anhand von experimentellen Daten berechnet. Beide Modelle unterscheiden sich daher auch signifikant voneinander. Basierend auf den Ergebnissen der Simulation ist im Bereich des gewählten Wertes der Kraftkonstante eine eindeutige Zuordnung der Normalmode zweifelhaft, da sowohl eine Vanadyl-Streckschwingung als auch eine *out of phase*-V-O-Si-Schwingung für beide Modelle berechnet wurde. Hierbei ist die *out of phase*-Schwingung eine von der Kraftkonstante unabhängige Bande, während die Vanadyl-Streckschwingung äußerst sensibel von der Kraftkonstante abhängt. Obwohl der in dieser Simulation verwendete Wert für die Kraftkonstante ($f(\text{V}=\text{O})$) eine Abschätzung auf Basis des Modells von Vanadiumoxotrichlorid bzw. experimentellen Daten ist, scheint er die Natur der Vanadyl-Schwingung besser darzustellen als der von Moisii et al.^[29] gewählte Wert.

5.2.4 Bandenzuordnung auf Basis der monomeren Modelle

Die Simulation der unhydroxylierten bzw. hydroxylierten monomeren Oberflächenspezies auf einem SiO_2 -Trägermaterial hat zu einem erweiterten Verständnis hinsichtlich der Schwingungsstruktur der Oberflächenspezies geführt und kann eine Bandenzuordnung der experimentell durchgeführten UV-Raman-Experimente unterstützen. Experimentelle Studien haben bereits Anlass zur Vermutung gegeben, dass für die Oberflächenspezies verschiedene Konfigurationen (hydroxyliert bzw. nicht hydroxyliert, ein-, zwei- bzw. dreifach an den SiO_2 -Träger verankert) angenommen werden können^{[12] [13]} und nicht zwingend eine dreifach verankerte monomeren Vanadiumspezies angenommen werden muss.^{[96] [130]} Im folgenden Abschnitt soll auf der Basis der Ergebnisse der Modelle für die monomeren Spezies eine Interpretation der Simulationsergebnisse erfolgen.

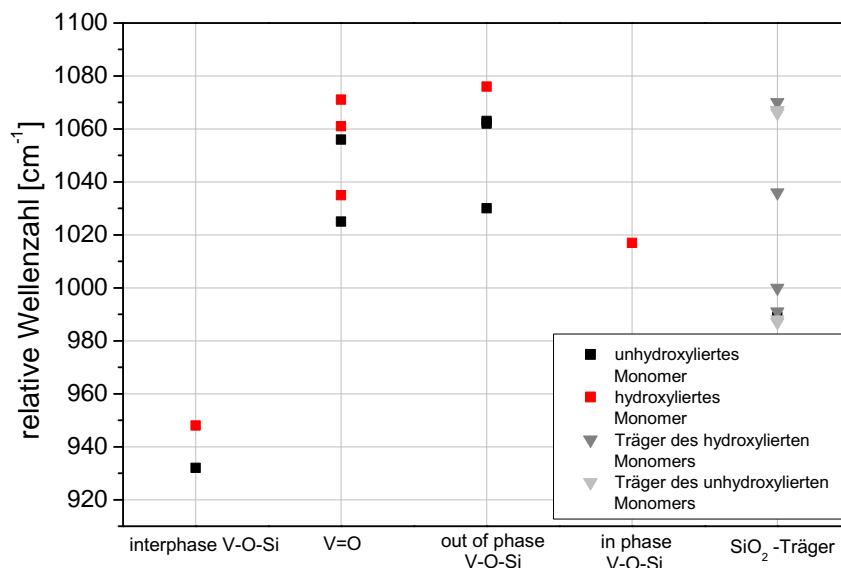


Abbildung 5.11.: Zusammenfassung der berechneten Normalmoden der unhydroxylierten und hydroxylierten monomeren Spezies

Abbildung 5.11 stellt die Lage der Normalmoden monomerer Modelle basierend auf den in Kapitel 5.1 bestimmten Kraftkonstanten zusammenfassend dar.

Tabelle 5.4.: Werte der in den Simulationen verwendeten Kraftkonstanten der monomeren Oberflächenspezies in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$

$f(\text{V}=\text{O})$	$f(\text{V}-\text{O})$	$f(\text{V}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{H}}$	$f(\text{Si}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{Si}}$	$f(\text{Si}-\text{O})_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$	$f(\text{O}-\text{H})$
7,56	4,6	4,31	4,14	4,18	7,3

Raman-Banden im Bereich um $930\text{--}950\text{ cm}^{-1}$: Die Normalmoden in diesem Bereich sind mit großer Vorsicht zuzuordnen, da sich mit einer Hydroxylierung der Oberflächenspezies die Charakteristik der Normalmoden deutlich verändert. Das hydroxylierte Monomer ist über zwei ankernde V-O-Si-Bindungen an das Trägermaterial angebunden. Dessen charakteristische *interphase*-V-O-Si-Schwingung liegt (vgl. Abbildung 5.7: rote Kurve, $f(\text{V}-\text{O}) = 0\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, dies entspricht einer zweifach verankerten Spezies) bei 948 cm^{-1} . Mit zunehmender Anbindung an den SiO_2 -Träger über die Kraftkonstante $f(\text{V}-\text{O})$ verschiebt sich diese Bande zu höheren Wellenzahlen: Bei vollständiger Anbindung (vgl. Abbildung 5.7: rote Kurve, $f(\text{V}-\text{O}) = 4,6\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, dies entspricht einer dreifach verankerten Spezies) steigt sie auf 987 cm^{-1} an. Sie wird einer reinen Schwingung des POSS-Moleküls zugeordnet. Im Falle der dreifach verankerten Spezies liegt die *interphase*-V-O-Si-Schwingung der Oberflächenspezies bei 930 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.7: schwarze Kurve, $f(\text{V}-\text{O}) = 4,6\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$). Mit schwächer werdender Anbindung ei-

ner ankernden V-O-Si-Bindung (Übergang der dreifach verankerten Oberflächenspezies zu einer zweifach verankerten Oberflächenspezies) verliert sie ihren *interphase*-V-O-Si-Charakter und liegt bei einer zweifach verankerten Spezies bei 830 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.7: schwarze Kurve, $f(\text{V-O}) = 0\text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$). Sie repräsentiert in diesem Fall eine reine Schwingung des POSS-Moleküls ohne Einfluss auf die charakteristischen Oberflächenschwingungen.

Die Quintessenz aus dem Beispiel der Normalmoden um $930\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ liegt in der Interpretation der *interphase*-Moden: Normalmoden erhalten erst unter bestimmten Voraussetzungen (Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen, Hydroxylierung) ihren Charakter und eine Zuordnung der Normalmoden muss auf die jeweilige Oberflächenspezies angepasst werden.

Raman-Banden im Bereich $1020\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$: In der Literatur werden Raman-Signale um 1030 cm^{-1} hauptsächlich der Vanadyl-Streckschwingung eines V_xO_y -Monomers zugeordnet. Diese Ergebnisse basieren auf der Annahme, dass es sich bei dispersen Beladungen ausschließlich um eine isolierte, unhydroxylierte Oberflächenspezies handelt.^{[96] [130]} Basierend auf den berechneten Modellen der monomeren Oberflächenspezies gibt es im Bereich $1020\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ zwei mögliche Schwingungen des unhydroxylierten Monomers sowie drei mögliche Schwingungen des hydroxylierten Monomers. Bei den möglichen Normalmoden des unhydroxylierten Monomers handelt es sich zum einen um eine Streckschwingung der Vanadyl-Gruppe (1025 cm^{-1}), deren Charakter hauptsächlich durch die korrespondierende Kraftkonstante bestimmt wird, sowie eine *out of phase*-V-O-Si-Schwingung (1030 cm^{-1}), deren Charakter durch die Kraftkonstanten $f(\text{V-O})$ und $f(\text{Si-O})_{\text{V-O-Si}}$ definiert wird. Das Auftreten dieser beiden Schwingungen begründet sich durch die Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen. Im Falle einer gleichphasigen Schwingung kommt es zu einer Vanadyl-Streckschwingung der Oberflächenspezies, im Fall einer Phasenverschiebung der V-O-Si-Bindungen kommt es hingegen zu einer lokalen *out of phase*-V-O-Si-Schwingung. Eine ähnliche Erklärung finden van Lingen et al.^[42] für das Auftreten von drei Schwingungen in diesem Bereich. Basierend auf DFT-Rechnungen identifizieren van Lingen et al.^[42] die charakteristische Vanadyl-Schwingung im Bereich 1036 cm^{-1} , eine antisymmetrische Streckschwingung des $\text{O}_3\text{-V=O}$ im Bereich 1024 cm^{-1} sowie eine symmetrische Streckschwingung des $\text{O}_3\text{-V=O}$ bei 1046 cm^{-1} der tetraedrischen Vanadiumoxid-Spezies. Die Werte der Banden stimmen mit den hier durchgeführten Berechnungen auf Basis der Kraftfeldanalyse überein und bestätigen die Annahme einer Interaktion von Bindungen miteinander. Ein ähnlicher Sachverhalt ist bei der Untersuchung der hydroxylierten Spezies zu erkennen, jedoch ist neben den beiden Oberflächenschwingungen (V=O-Streckschwingung: 1035 cm^{-1} , *in phase*-V-O-Si: 1036 cm^{-1}) eine weitere Schwingung bei 1017 cm^{-1} erkennbar, deren Charakter durch das Trägermaterial bestimmt wird. Unter der Annahme, dass

sowohl hydroxylierte als auch unhydroxylierte Oberflächenspezies auf der Oberfläche des SiO₂-Trägers vorhanden sein können, ist eine mögliche Aufspaltung in *in phase*- sowie *out of phase*-Moden physikalisch konsistent mit den auf DFT-Berechnungen basierenden Ergebnissen einer Vanadiumoxid-Spezies auf amorphem SiO₂ von Islam et al.^[127] Auch hierbei konnte die Aufspaltung in eine gleichphasige sowie eine phasenverschobene Schwingung der ankernden V-O-Si-Bindungen nachgewiesen werden.

Raman-Banden im Bereich 1060–1080 cm⁻¹: Dieser Bereich wird in der Literatur unter anderem der *in phase*-V-O-Si-Schwingung^[125], der *out of phase*-V-O-Si-Schwingung^[29] bzw. den durch die Einbindung der Vanadiumoxid-Spezies verzerrten Si(O⁻)₂- und Si-O⁻-Gittern des Trägers zugeordnet.^[131] Die in dieser Studie durchgeführten Simulationen haben für das unhydroxylierte Monomer eine *in phase*-V-O-Si-Schwingung um 1057 cm⁻¹ sowie eine *out of phase*-V-O-Si-Mode um 1063 cm⁻¹ identifiziert. Beide Moden werden hauptsächlich durch ihre Anteile der V-O- sowie Si-O-Bindungen charakterisiert. Ähnlich wie bei den charakteristischen Schwingungen um 930–950 cm⁻¹ und 1020–1040 cm⁻¹ hat der SiO₂-Träger ebenfalls signifikanten Einfluss auf die Lage und den Charakter der Normalmoden. Im Fall der gleichphasigen V-O-Si-Schwingung kommt es zu einer Streckschwingung der terminalen Vanadyl-Gruppe, während es bei der phasenverschobenen V-O-Si-Schwingung zu einer Schwingung kommt, bei der das Vanadiumatom senkrecht zu den Sauerstoffatomen (vgl. Abbildung 5.9) schwingt. Bei dem hydroxylierten Monomer treten charakteristische Schwingungen bei 1061 cm⁻¹, 1071 cm⁻¹ sowie 1076 cm⁻¹ auf. Auch hierbei ist der Einfluss des SiO₂-Trägers auf alle Normalmoden deutlich zu erkennen. Dabei sind die Normalmoden bei 1061 sowie 1076 cm⁻¹ durch die Schwingung der ankernden V-O-Si-Bindung charakterisiert, die bei 1061 cm⁻¹ gleichphasig und bei 1076 cm⁻¹ phasenverschoben schwingen. Die Mode bei 1071 cm⁻¹ kann eindeutig einer Vanadyl-Streckschwingung zugeordnet werden, wobei auch hier die Schwingung nicht als lokalisiert betrachtet werden darf, sondern sowohl Anteile aus den Kraftkonstanten der Oberflächenspezies als auch aus dem Trägermaterial aufweist.

5.3 Normalmodenanalyse der dimeren Modelle

Die Simulation von Modellen, die die SiO₂-getragene Vanadiumoxid-Spezies realitätsnah beschreiben, ist die Grundlage für eine korrekte Interpretation der Raman-Banden. Die experimentellen UV-Vis-Ergebnisse haben bereits deutlich gezeigt, dass es selbst unter dispersen Beladungsdichten von $\leq 2 \text{ Vnm}^{-2}$ zu einer Oligomerisierung einzelner Monomere kommen kann. Die Untersuchung von dimeren bzw. oligomeren Strukturen ist für die Katalyse von hoher Bedeutung, da die aktiven Zentren bei Oxidationsreaktionen entweder über den Gittersauerstoff oder den Gasphasensauerstoff reoxidiert werden

müssen. Im Falle der Reoxidation über den Gasphasensauerstoff verlangt die Stöchiometrie entweder zwei sehr nahe beieinander liegende monomere Oberflächenspezies oder eine dimere Struktur.^[2] Aus energetischer Sicht haben zwei benachbarte Monomere die Affinität, eine dimere Struktur auszubilden. Auf Basis dieser Annahme konnten in der Vergangenheit bereits Untersuchungen an oligomerisierten Vanadiumoxidkatalysatoren^{[27] [125] [132] [28]} bzw. Clustersystemen mittels DFT-Rechnungen zu einem Verständnis dieser Systeme beitragen.

In den folgenden Abschnitten werden die charakteristischen Schwingungen der dimeren Modelle diskutiert. Ähnlich wie bei den Berechnungen der monomeren Modelle werden der Einfluss des SiO₂-Trägers, eine Hydroxylierung der Oberflächenspezies sowie der Einfluss der O-V-O-Bindung untersucht, um eine Grundlage für eine spätere Diskussion für die dimeren Spezies zu schaffen.

5.3.1 Anbindung der dimeren Oberflächenspezies an POSS

Die in Abschnitt 5.2.1 untersuchte Interaktion zwischen dem SiO₂-Träger und den monomeren Vanadiumoxid-Spezies hat die Notwendigkeit eines Zweiphasensystems für die korrekte Interpretation der Normalmoden verdeutlicht. Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass sowohl die Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen als auch die Bindungsstärke deutlichen Einfluss auf die Position der Normalmoden haben. Dieses Verhalten ist bei den dimeren Modellen ebenfalls von großer Bedeutung, da die Monomere nicht nur an den SiO₂-Träger, sondern über eine V-O-V-Bindung auch miteinander gekoppelt sind. Die Adaptierung für das Modell der Vanadiumoxid-Spezies an den SiO₂-Träger wird bei der unhydroxylierten Spezies jeweils über zwei ankernde V-O-Si-Bindungen realisiert. Eine weitere V-O-V-Bindung dient zur Verbindung der beiden Monomere. Bei der hydroxylierten Spezies wird bei einem Monomer eine ankernde V-O-Si-Bindung durch eine Hydroxyl-Gruppe ersetzt, sodass dieses Monomer lediglich über eine V-O-Si-Bindung an dem SiO₂-Träger verankert ist.

5.3.1.1 Bedeutung des SiO₂-Trägers für die Interpretation der Normalmoden

Es ist anzunehmen, dass der SiO₂-Träger sowohl auf die Position der Normalmoden als auch den Charakter der Schwingung Einfluss nehmen kann. Um diese Einflüsse methodisch aufklären zu können, wird die Position der Normalmoden in Abhängigkeit von der Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ untersucht. Abbildung 5.12 stellt die für das unhydroxylierte Dimer berechnete Position der Normalmoden in Abhängigkeit der Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ dar. Im Vergleich zu den in Abbildung 5.5 dargestellten Ergebnissen für das unhydroxylierte Monomer steigt die Anzahl der Normalmoden deutlich an. Dies

ist sowohl durch die Abnahme der Molekülsymmetrie als auch die Zunahme der Freiheitsgrade zu erklären. (Dies ist anhand von Abbildung 5.12 und Abbildung 5.13 nicht erkennbar, da nur eine Auswahl der Normalmoden dargestellt ist). Basierend auf diesen Ergebnissen lassen sich folgende Aussagen über den Einfluss des SiO₂-Trägers auf die Normalmoden der Oberflächenspezies treffen:

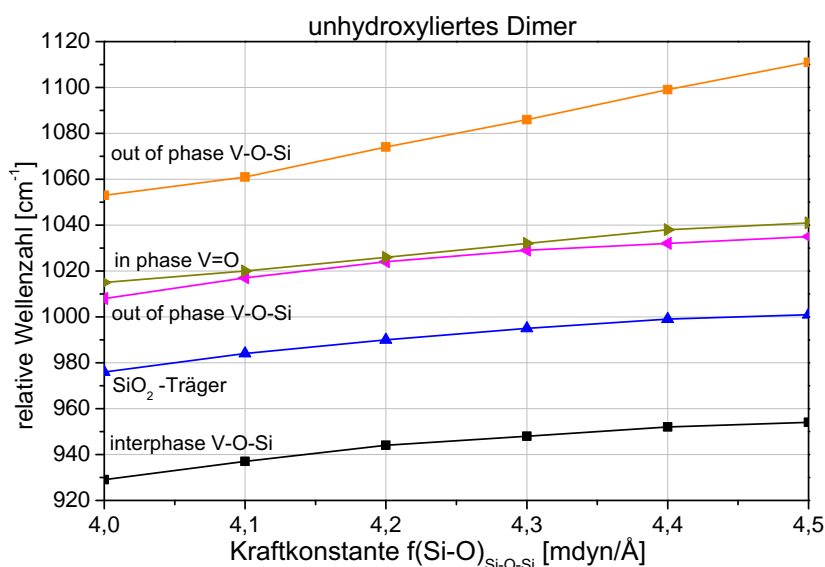


Abbildung 5.12.: Position der Normalmoden in Abhängigkeit der Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ für das unhydroxylierte Dimer. Hinweis: Aus Gründen der besseren Übersicht werden nur relevante Eigenmoden dargestellt.

(i) Die Kopplung des Dimers mit dem SiO₂-Träger hat signifikanten Einfluss auf die Position der Normalmoden. Mit steigender Anbindung an den SiO₂-Träger verschieben sich die Normalmoden zu höheren Energieniveaus (vgl. Abbildung 5.12: Verlauf von $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}} = 4,0 \text{ mdynÅ}^{-1} \rightarrow f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}} = 4,6 \text{ mdynÅ}^{-1}$). Dieses Verhalten ist sowohl für die Normalmoden der Oberflächenspezies als auch die Normalmoden des SiO₂-Trägers zu erkennen und verdeutlicht die Bedeutung eines SiO₂-Trägers für die Interpretation der Normalmoden.

(ii) Die Normalmoden des Dimers können nicht als lokalisierte Schwingungen eines zweiatomigen Oszillators interpretiert werden, sondern interagieren über die ankernden Bindungen (V-O-V und V-O-Si) miteinander, sodass eine Schwingung ihren Charakter durch die am stärksten beteiligte Kraftkonstante erhält.

(iii) Neben Normalmoden, deren Charakter durch die Oberflächenspezies definiert ist, gibt es Normalmoden, deren Charakter maßgeblich durch den SiO₂-Träger charakterisiert wird. In diesem Falle haben die Vanadiumoxid-spezifischen Kraftkonstanten nur sehr geringen Einfluss auf die Position der Normalmoden.

Wie bereits in (ii) erwähnt, erhalten Normalmoden ihren Charakter durch die korrespondierenden Kraftkonstanten. Die in Tabelle 5.5 für das unhydroxylierte Dimer dargestellten

Werte veranschaulichen zum einen die prozentualen Anteile aller Kraftkonstanten an den Schwingungen, zum anderen den Einfluss des SiO₂-Trägers auf die Normalmoden.

Tabelle 5.5.: Prozentuale Anteile der Kraftkonstanten an Normalmoden des unhydroxylierten Dimers. Werte der Kraftkonstanten für die in der Tabelle dargestellten prozentualen Anteile der Normalmoden: $f(\text{V}=\text{O}) = 7,56 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{V}-\text{O}) = 4,6 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{V}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{V}} = 4,27 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{Si}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{Si}} = 4,14 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{Si}-\text{O})_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}} = 4,1 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$. Die spektrale Position der Normalmoden sind in cm^{-1} angegeben

	$f(\text{V}=\text{O})$	$f(\text{V}-\text{O})$	$f(\text{Si}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{Si}}$	$f(\text{Si}-\text{O})_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$	$f(\text{V}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{V}}$
927	7	0	15	51	15
971	11	0	$\leq 15^*$	$\leq 51^*$	46
982	4	19	$\leq 15^*$	64	0
983	10	19	21	$\leq 51^*$	0
1014	0	$\leq 19^*$	$\leq 15^*$	61	19
1018	38	$\leq 19^*$	$\leq 15^*$	$\leq 51^*$	0
1025	0	29	25	$\leq 51^*$	0
1039	53	$\leq 19^*$	$\leq 15^*$	$\leq 51^*$	19
1053	48	21	23	$\leq 51^*$	0
1060	28	21	27	$\leq 51^*$	0
1061	0	25	31	77	0
1062	0	$\leq 19^*$	19	66	0
1065	0	$\leq 19^*$	$\leq 15^*$	$\leq 51^*$	0

Mit * markierte Angaben sind aufgrund der Limitierung der Software nicht präzise bestimmbar.

Die in der Tabelle enthaltenen Informationen hinsichtlich der prozentualen Anteile einer Kraftkonstante an den Normalmoden können wie folgt interpretiert werden:

(i) Normalmoden des unhydroxylierten Dimers enthalten Anteile aus mehreren Kraftkonstanten. Ihr Charakter hängt maßgeblich von dem prozentualen Anteil der jeweiligen Kraftkonstante, aber auch von der Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen ab.

(ii) Neben Schwingungen, die der Oberflächenspezies zugeordnet werden können, gibt es Normalmoden, deren Hauptanteil durch die Kraftkonstante des SiO₂-Trägers definiert ist. Diese Moden können entweder als reine Banden des SiO₂-Trägers oder, wie im Falle der Normalmoden bei 927 cm^{-1} , als *interphase*-Moden interpretiert werden.

Die Untersuchung der Anbindung des hydroxylierten Dimers an den SiO₂-Träger wird analog zu der des unhydroxylierten Dimers durchgeführt. Hierzu wird zum einen die Lage der Normalmoden, zum anderen der Einfluss der Kraftkonstanten auf den Charakter

der jeweiligen Bande in Abhängigkeit von $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ ermittelt. Äquivalent zu der Betrachtung des unhydroxylierten Monomers können die Aussagen (i)–(iii) aus Abschnitt 5.2.1.1 über die Lage und die Charakteristik der Banden getroffen werden. Es fällt jedoch auf, dass das hydroxylierte Dimer eine deutlich umfangreichere Interpretation verlangt, da sowohl der Einfluss des Trägermaterials und der Hydroxylgruppe als auch der Einfluss der Phasenverschiebung der beiden beteiligten Monomere auf die Normalmode berücksichtigt werden muss. Wie bereits bei der Anbindung der monomeren Spezies dargestellt, ist der Einfluss des SiO_2 -Trägers auf bestimmte Normalmoden von hoher Bedeutung, insbesondere bei der Betrachtung sogenannter *interphase*-Moden, bei denen der Charakter der Normalmode fast ausschließlich über die Interaktion des SiO_2 -Trägers mit der Oberflächenspezies definiert wird.

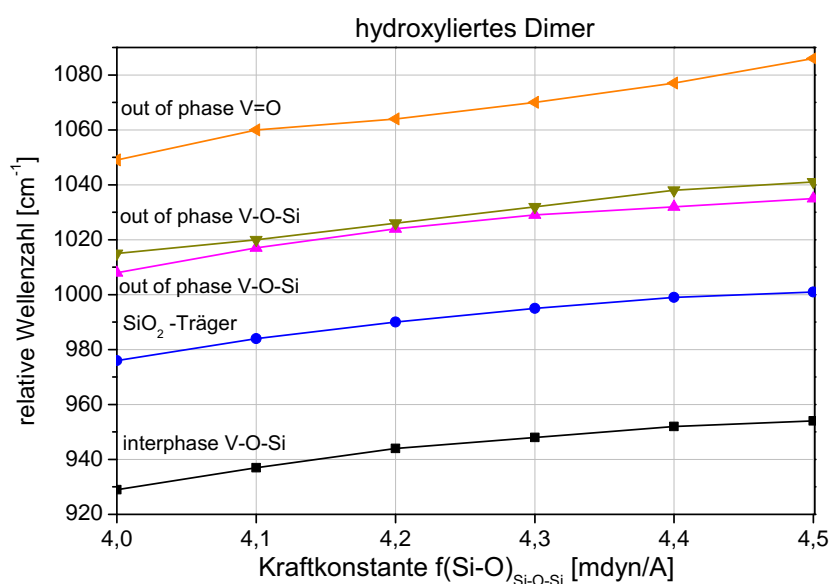


Abbildung 5.13.: Position der Bande in Abhängigkeit der Anbindung an den SiO_2 -Träger

Aus Tabelle 5.5 wird deutlich, dass für die Auslenkungen der inneren Koordinaten nicht nur die bindenden Kraftkonstanten verantwortlich sind, sondern ebenfalls die Kraftkonstanten benachbarter Bindungen. Dieses Ergebnis führt zu dem Schluss dass die charakteristischen Normalmoden nicht als lokalisiert, sondern als gekoppeltes System mehrerer Kraftkonstanten betrachtet werden müssen. Beim Vergleich der beiden dimeren Modelle ist insbesondere die Abhängigkeit des Charakters der Schwingung von den oben genannten Parametern von großer Bedeutung. Beispielsweise können die Normalmoden, deren Verlauf für beide dimere Modelle durch die dunkelgelbe Linie (vgl. Abbildung 5.12 und Abbildung 5.13) beschrieben wird, bei dem Modell des unhydroxylierten Dimers einer *in phase*-V=O-Vanadyl-Schwingung zugeordnet werden. Beim hydroxylierten Dimer muss diesen Normalmoden dagegen der Charakter einer *out of phase*-V-O-Si-Bindung zugewiesen werden. Obwohl beide Normalmoden eindeutig als Moden der Oberflächen-

spezies (unhydroxyliertes Dimer: $f(V=O)=38\%$, hydroxyliertes Dimer: $f(V=O)=30\%$) nachgewiesen werden können, ändert sich deren Charakter signifikant im Zuge einer Hydroxylierung. Der Hauptgrund hierfür liegt in der Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen sowie der Kopplung der Monomere über die V-O-V-Bindung. Während beim Modell des unhydroxylierten Monomers die ankernden V-O-Si-Bindungen eine gleichphasige Schwingung vollziehen und somit eine *in phase*-V=O-Schwingung induzieren, schwingen die ankernden V-O-Si-Bindungen im Modell des hydroxylierten Monomers gegenphasig und induzieren somit eine *out of phase*-Si-O-V-Schwingung.

5.3.1.2 Einfluss der ankernden V-O-Si-Bindungen

Wie schon für die Modelle der monomeren Spezies beschrieben, ist die Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen von großer Bedeutung für die Interpretation der charakteristischen Schwingungen. Die V-O-Si-Bindungen haben durch einen Impulsübertrag der Schwingungen des SiO₂-Trägers auf die Oberflächenspezies, aber auch über ihr Phasenverhalten signifikanten Einfluss auf den Charakter der Schwingung der Oberflächenspezies. Die Anbindung an den SiO₂-Träger ändert sich zum einen mit der Oligomerisierung, bei der eine V-O-Si-Bindung zu Gunsten einer V-O-V-Bindung aufgebrochen wird. Zum anderen wird im Falle einer Hydroxylierung eine V-O-Si-Bindung zu Gunsten der Angliederung der Hydroxyl-Gruppe aufgebrochen. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der ankernden V-O-Si-Bindungen auf die Position der Normalmoden systematisch untersucht. Dazu wird bei gleichbleibender Geometrie und gleichbleibender Kraftkonstante der anderen Bindungen eine der V-O-Si-Bindungen des Monomers von eins auf zwei erhöht und die damit verbundene Verschiebung der Normalmoden untersucht.

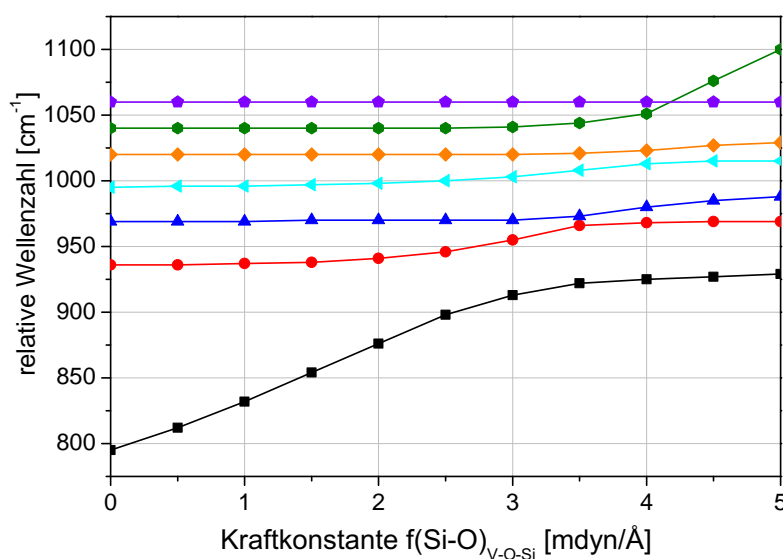


Abbildung 5.14.: Position der Normalmoden in Abhängigkeit der ankernden V-O-Si-Bindungen

Wie in Abbildung 5.14 dargestellt, bewirkt das Hinzufügen einer V-O-Si-Bindung eine signifikante Verschiebung einiger Normalmoden. Hierbei kann, wie bei der Untersuchung der monomeren Modelle, zwischen zwei Gruppen von Normalmoden unterschieden werden. Die erste Gruppe beinhaltet Normalmoden, deren Position von dem SiO₂-Träger abhängt. Diese Normalmoden verschieben sich je nach Anteil der Kraftkonstante $f(\text{SiO})_{\text{V-O-Si}}$ der korrespondierenden Schwingung zu höheren Wellenzahlen. Aus physikalischer Sicht kann dieses Verhalten über $\tilde{\nu} \propto \sqrt{\frac{1}{\mu}}$ erklärt werden, da die Position einer Normalmode proportional zu der reduzierten Masse des Systems ist. Mit steigen der Anbindung an den SiO₂-Träger sinkt die reduzierte Masse und es kommt zu einer Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. In der zweiten Gruppe befinden sich diejenigen Normalmoden, bei denen die inneren Koordinaten des SiO₂-Trägers nur unbedeutende Auswirkungen auf die Auslenkung der Normalmoden haben. Die reduzierte Masse der zu betrachtenden Schwingung ändert sich mit der Adaptierung der Oberflächenspezies nicht und hat somit keinen Einfluss auf die Position der Normalmoden.

5.3.2 Einfluss einer Hydroxylierung der dimeren Modelle

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Hydroxyl-Gruppen auf die Position und den Charakter der Normalmoden untersucht. Die Untersuchung einer Hydroxylierung der Monomere in Abschnitt 5.2.2 hat bereits gezeigt, dass die charakteristischen Normalmoden der hydroxylierten Spezies energetisch höher liegen als die der unhydroxylierten Spezies. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich der Charakter einer Schwingung aufgrund der veränderten Anbindung an den SiO₂-Träger signifikant ändern kann. In einer analogen Untersuchung wird bei gleichbleibender Geometrie der Oberflächenspezies eine der ankernden V-O-Si-Bindungen zu Gunsten einer Hydroxyl-Gruppe aufgebrochen und durch diese ersetzt (vgl. Abbildung 5.8). Die in Tabelle 5.6 dargestellten Werte für die Normalmoden geben wertvolle Hinweise auf den Einfluss der Hydroxyl-Gruppe auf das Schwingungsverhalten der Oberflächenspezies. Aus Grundlage der Simulationen lassen sich folgende Aussagen bzgl. der Hydroxylierung der Oberflächenspezies treffen:

Tabelle 5.6.: Einfluss der ankernden V-O-Si-Bindungen auf die Lage (in Klammern) und auf die Zuordnung der Normalmoden

unhydroxyliertes Dimer	hydroxyliertes Dimer
<i>interphase</i> -Si-O-V (929)	<i>interphase</i> -Si-O-V (940)
V-O-V (970)	V-O-V (970)
SiO ₂ -Träger (985)	SiO ₂ -Träger (987)
SiO ₂ -Träger (986)	SiO ₂ -Träger (1000)
<i>out of phase</i> -V-O-Si (1017)	SiO ₂ -Träger (1020)
<i>in phase</i> -V=O (1021)	<i>out of phase</i> -V-O-Si (1022)
<i>out of phase</i> -V-O-Si (1027)	<i>in phase</i> -V=O (1038)
<i>out of phase</i> -V=O (1039)	<i>out of phase</i> -V=O (1041)
<i>in phase</i> -V=O (1054)	<i>in phase</i> -V=O (1056)
<i>out of phase</i> -V=O (1061)	<i>out of phase</i> -V=O (1062)
<i>out of phase</i> -V-O-Si (1062)	<i>out of phase</i> -V-O-Si (1064)
<i>out of phase</i> -V-O-Si (1064)	<i>out of phase</i> -V-O-Si (1066)
SiO ₂ -Träger (1066)	SiO ₂ -Träger (1068)

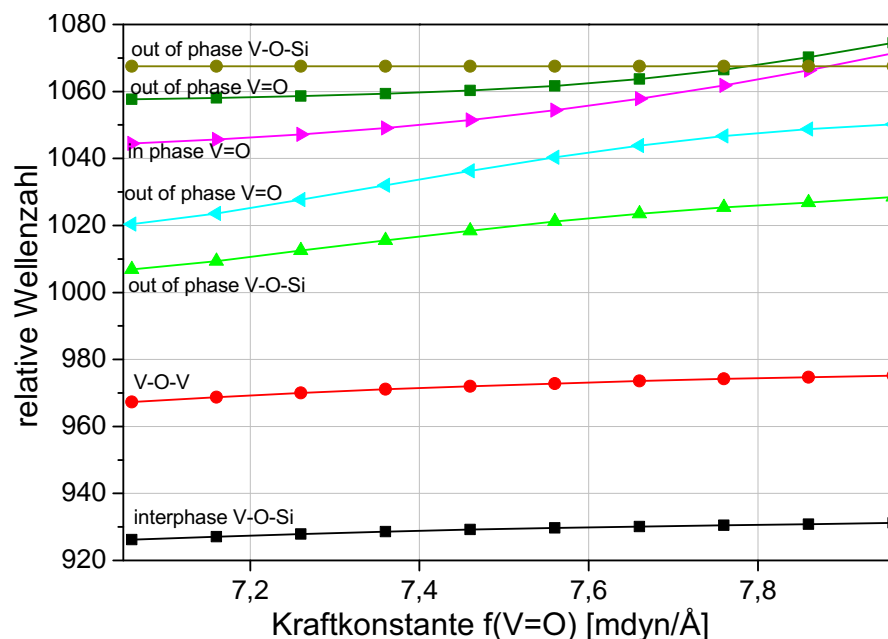
(i) Eine Hydroxylierung kann eine Verschiebung der Normalmoden zu höheren Wellenzahlen bewirken, insofern die Schwingung Anteile der Kraftkonstante der bindenden Hydroxyl-Gruppe besitzt.

(ii) Die Hydroxylierung der Oberflächenspezies hat signifikanten Einfluss auf den Charakter der Normalmoden. Am Beispiel der Normalmoden des unhydroxylierten Dimers bei 1021 cm⁻¹ und der Normalmoden des hydroxylierten Dimers bei 1022 cm⁻¹ kann eindeutig eine durch die Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen bedingte Änderung der Schwingungscharakteristik nachgewiesen werden. Neben der Änderung der Phasenverschiebung der Normalmoden kann sich die Charakteristik der Normalmoden vollständig ändern. Im Falle der *out of phase*-V-O-Si-Schwingung des unhydroxylierten Dimers bei 1062 cm⁻¹ verändert sich die Charakteristik soweit, dass sie einer *in phase*-V=O-Schwingung bei 1056 cm⁻¹ für das hydroxylierte Dimer zugeordnet werden muss.

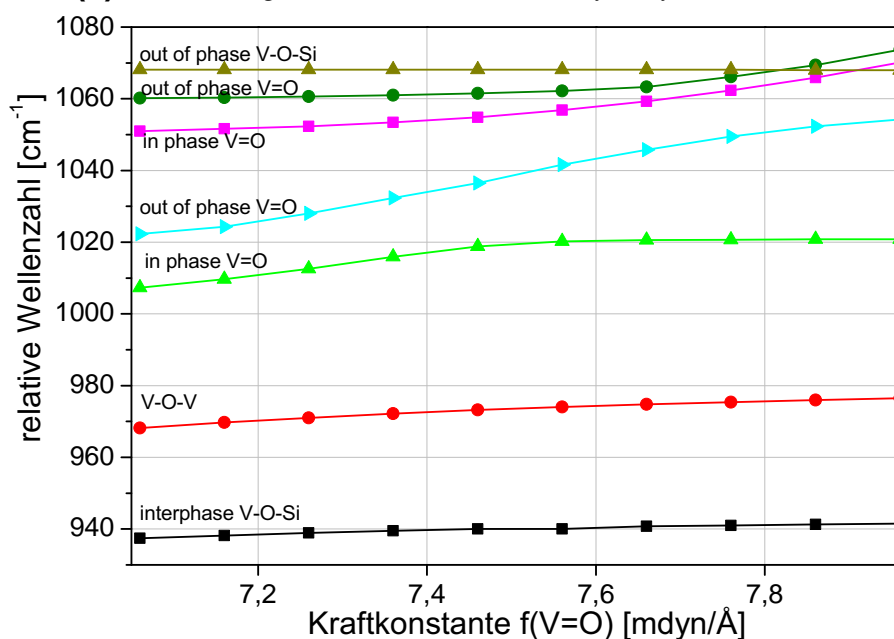
5.3.3 Einfluss der terminalen Vanadylbindungen

Die Vanadyl-Streckschwingung ist eine charakteristische Bande der Oberflächenspezies und für die Zuordnung der Normalmoden von großer Bedeutung. Es ist zu erwarten, dass

aufgrund der Kopplung der Bindungen die Position der charakteristischen Normalmoden von dem Wert der Vanadyl-Kraftkonstanten beeinflusst wird.



(a) Verschiebung der Normalmoden des unhydroxylierten Dimers



(b) Verschiebung der Normalmoden des hydroxylierten Dimers

Abbildung 5.15.: Einfluss der Kraftkonstante $f(V=O)$ auf die Position der charakteristischen Normalmoden. Hinweis: Aus Gründen der besseren Übersicht ist nur eine Auswahl signifikanter Normalmoden der Modelle dargestellt

Abbildung 5.15 veranschaulicht die Ergebnisse der Simulation bzgl. der Position der Normalmoden in Abhängigkeit des Werts der Vanadyl-Kraftkonstante ($f(V=O)$) für das Modell des unhydroxylierten Dimers (vgl. 5.15a) sowie des hydroxylierten Di-

mers (vgl. 5.15b). Beide Modelle weisen Ähnlichkeiten hinsichtlich der Abhängigkeit der Position der Normalmoden von dem Wert der Vanadyl-Kraftkonstante auf. Es gibt es Normalmoden, deren Position sich mit variierender Kraftkonstante nur marginal ändert. Die Position der Normalmoden mit einem hohen prozentualen Anteil der Vanadyl-Kraftkonstante an der Schwingung hängt dabei stärker von deren Wert ab als die Position von Normalmoden mit einem geringen prozentualen Anteil der Vanadyl-Kraftkonstante. Dieses Ergebnis erscheint plausibel, da der Charakter einer Bande maßgeblich von den korrespondierenden Kraftkonstante bestimmt wird, die den höchsten Anteil zur Auslenkung der inneren Koordinaten beisteuert.

5.3.4 Bandenzuordnung auf Basis der dimeren Modelle

Der Oligomerisierungsgrad der Oberflächenspezies ist unter anderem eine von der Beladungsdichte abhängige Größe. Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass es bereits bei sehr geringen Beladungsdichten zu einer Oligomerisierung kommen kann. Es konnte bisher noch nicht eindeutig beschrieben werden, bei welcher Beladungsdichte eine Oligomerisierung der Oberflächenspezies beginnt. Es ist daher nicht auszuschließen, dass kurzkettige Oligomere, bestehend aus zwei bis drei gekoppelten Monomeren, bereits bei sehr geringen Beladungsdichten vorkommen können.^[12] Die Simulation dimerer Modelle kann daher in Kombination mit den experimentellen Ergebnissen zu einem genaueren Verständnis hinsichtlich der Natur der Oberflächenspezies führen. Die in Abbildung 5.16 zusammengefassten Normalmoden der dimeren Modelle sind auf Basis der in Tabelle 5.7 verwendeten Kraftkonstanten berechnet worden.

Tabelle 5.7.: Zusammenfassung der für die Simulation verwendeten Kraftkonstanten. Die Kraftkonstanten werden in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$ angegeben

$f(\text{V}=\text{O})$	$f(\text{V}-\text{O})$	$f(\text{Si}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{Si}}$	$f(\text{Si}-\text{O})_{\text{Si}-\text{O}-\text{Si}}$	$f(\text{V}-\text{O})_{\text{V}-\text{O}-\text{V}}$	$f(\text{O}-\text{H})$
7,56	4,6	4,18	4,14	4,31	7,3

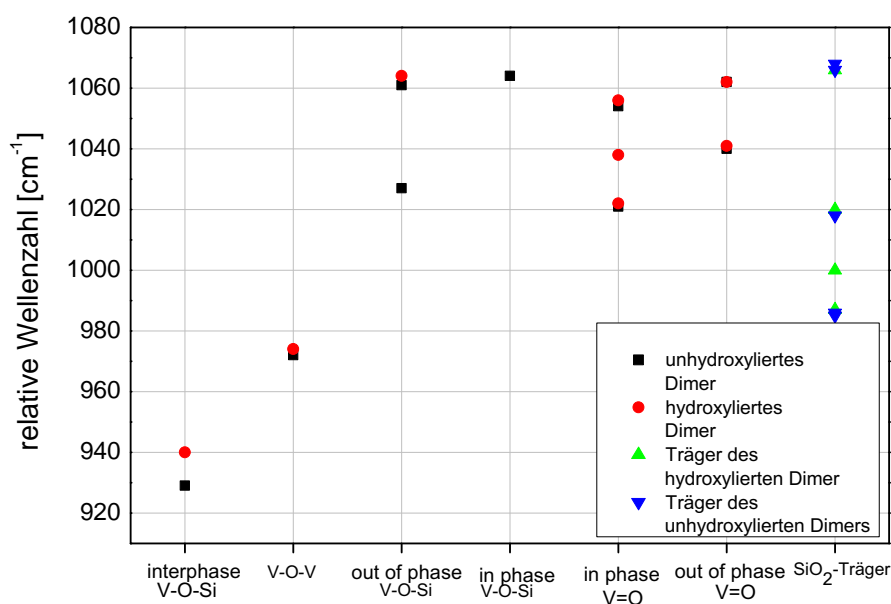


Abbildung 5.16.: Zusammenfassung der berechneten Normalmoden der Modelle für die unhydroxylierte und hydroxylierte dimere Oberflächenspezies

Raman-Banden im Bereich um $930\text{--}940\text{ cm}^{-1}$: Wie schon bei der Untersuchung der Modelle der monomeren Oberflächenspezies kann der Bereich um $930\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ der *interphase*-V-O-Si-Mode der Oberflächenspezies zugeordnet werden. Hierbei tragen die internen Koordinaten des SiO_2 -Trägers maßgeblich zu der Auslenkung der inneren Koordinaten bei. Aufgrund der starken Kopplung zwischen SiO_2 -Träger und Oberflächenspezies ist die Interpretation weitaus komplexer als angenommen. Das Modell des hydroxylierten Dimers ist über insgesamt drei ankernde V-O-Si-Bindungen, das Modell des unhydroxylierten Dimers dagegen über vier V-O-Si-Bindungen an den SiO_2 -Träger gekoppelt. Die charakteristische *interphase*-V-O-Si-Mode des Modells des hydroxylierten Dimers liegt bei 940 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.14: rote Kurve, $f(\text{V-O}) = 0\text{ mdyn\AA}^{-1}$), wohingegen die *interphase*-V-O-Si-Mode des Modells des unhydroxylierten Dimers bei 930 cm^{-1} liegt (vgl. Abbildung 5.14: schwarze Kurve, $f(\text{V-O}) = 4,6\text{ mdyn\AA}^{-1}$). Die Untersuchung des Einflusses der ankernden V-O-Si-Bindungen hat ergeben, dass beide *interphase*-Moden verschiedenen Ursprungs sind. Die *interphase*-V-O-Si-Mode des hydroxylierten Dimers verschiebt sich mit zunehmender Anbindung einer dritten ankernden V-O-Si-Bindung in den spektralen Bereich bei 987 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.14: rote Kurve, $f(\text{V-O}) = 4,6\text{ mdyn\AA}^{-1}$) und wird schließlich einer reinen Normalmode des SiO_2 -Trägers zugeordnet. Im Vergleich dazu hat die *interphase*-V-O-Si-Mode des unhydroxylierten Dimers ihren Ursprung bei 795 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.14: schwarze Kurve, $f(\text{V-O}) = 0\text{ mdyn\AA}^{-1}$) und entspricht einer reinen Normalmode des SiO_2 -Trägers ohne Einfluss auf die charakteristischen Normalmoden der Oberflächenspezies. Erst mit steigender Verankerung an die Oberflächenspezies (Übergang von einer zweifach verankerten zu einer dreifach verankerten

Spezies) erhält diese Mode ihren *interphase*-Charakter und repräsentiert im Falle des unhydroxylierten Dimers die *interphase*-V-O-Si-Mode. Aus diesem Verhalten kann eine Verschiebung der charakteristischen *interphase*-V-O-Si-Mode des unhydroxylierten Dimers (930 cm^{-1}) und des hydroxylierten Dimers (940 cm^{-1}) berechnet werden, welche zwar auf die Hydroxylierung der Oberflächenspezies zurückzuführen ist, jedoch nicht primär der Anbindung der Hydroxylgruppe, sondern der Anbindung der ankernden V-O-Si-Bindung zugewiesen werden kann.

Raman-Banden im Bereich um $1015\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$: Die Simulationen der Modelle der dimeren Spezies berechnen in diesem Bereich sowohl *out of phase*-V-O-Si-, *out of phase*-V=O- als auch *in phase*-V=O-Schwingungen, deren Charakter maßgeblich durch die Kraftkonstanten der Oberflächenspezies definiert wird. Für das Modell des hydroxylierten Dimers werden in diesem Bereich ausschließlich Vanadyl-Streckschwingungen (*in phase*: 1022 cm^{-1} und 1038 cm^{-1} , *out of phase*: 1041 cm^{-1}) berechnet. Ihr Charakter wird sowohl über die Kraftkonstante der Vanadylbindung als auch über die Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen definiert. Dabei beschreibt der *out of phase*-Charakter die Phasenverschiebung der Vanadyl-Schwingungen der beteiligten Monomere relativ zueinander und berücksichtigt nicht die Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen. Die Simulationen haben ergeben, dass sowohl die *in phase*-V=O-Schwingung als auch die *out of phase*-V=O-Schwingung unabhängig von der Phasenverschiebung der V-O-Si-Bindungen auftreten können (vgl. Abbildung 5.16 *out of phase*-V-O-Si-Schwingung: $1022, 1038, 1041\text{ cm}^{-1}$). DFT-Untersuchungen von den Modellen der dimeren Spezies auf einem Modellträger^[27] haben die Aufspaltung der Vanadyl-Streckschwingungen in eine gleichphasige und eine ungleichphasige Schwingung, wie sie auch in dieser Studie ermittelt wurden, belegt. Im Fall des Modells für das unhydroxylierte Dimer treten in diesem Spektralbereich sowohl eine *out of phase*-V-O-Si-Schwingung (1027 cm^{-1}) als auch eine *in phase*-V=O-Schwingung (1021 cm^{-1}) und eine *out of phase*-V=O-Schwingung (1040 cm^{-1}) auf. Hierbei ist, bedingt durch die stärkere Kopplung der Oberflächenspezies, die Phasenverschiebung der terminalen Vanadylbindung stärker von der Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen abhängig. Im Fall der Vanadyl-Streckschwingungen (1021 und 1040 cm^{-1}) schwingen die V-O-Si-Bindungen phasengleich relativ zu den terminalen Vanadylbindungen. Im Fall der *out of phase*-V-O-Si-Schwingung (1027 cm^{-1}) oszillieren die ankernden Bindungen ebenfalls gegenphasig und unterstützen den V-O-Si-Charakter dieser Bande. Die Untersuchungen für den Bereich $1015\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ haben die Komplexität der Modelle für die dimeren Oberflächenspezies verdeutlicht. Der Charakter einer Schwingung wird zwar in großem Maße von den korrespondierenden Kraftkonstanten bestimmt, kann aber auch durch die Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen beeinflusst werden. Eine

eindeutige Aussage hinsichtlich der Bandenzuordnung ist für diesen Bereich basierend auf den Simulationen nicht möglich, jedoch ermöglichen die Untersuchungen einen Einblick in das Schwingungsverhalten der Oberflächenspezies in Kombination mit einem SiO₂-Träger.

Raman-Banden im Bereich um 1055–1080 cm⁻¹: Die Simulation der Modelle der dimeren Oberflächenspezies berechnet *out of phase*-V-O-Si-, *out of phase*-V=O- sowie *in phase*-V=O-Normalmoden der Oberflächenspezies, aber auch Normalmoden des SiO₂-Trägers, deren Charakter sowohl durch die Kraftkonstanten der Bindungen als auch durch das Schwingungsverhalten der ankernden V-O-Si-Bindungen bestimmt wird. Die Normalmoden des Modells für das hydroxylierte Dimer berechnen eine *out of phase*-V-O-Si- (1064 cm⁻¹), eine *in phase*-V=O- (1056 cm⁻¹) und eine *out of phase*-V=O-Schwingung (1062 cm⁻¹). Im Fall der *out of phase*-V-O-Si-Mode schwingen die beteiligten V-O-Si-Bindungen gegenphasig und unterstützen den durch die Kraftkonstanten $f(\text{V-O})$ und $f(\text{Si-O})_{\text{V-O-Si}}$ induzierten lokalen Charakter einer V-O-Si-Schwingung. Von den beiden Vanadyl-Schwingungen (*in phase*: 1056 cm⁻¹, *out of phase*: 1062 cm⁻¹) hat die Kraftkonstante der Vanadylbindung den größeren Anteil an der Auslenkung der inneren Koordinaten, die in Kombination mit der Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen den Charakter der Vanadyl-Schwingung bestimmen. Die Simulation der unhydroxylierten Oberflächenspezies berechnet sowohl Normalmoden der terminalen Vanadylbindungen (*out of phase*-V=O: 1062 cm⁻¹, *in phase*-V=O: 1056 cm⁻¹) als auch eine Normalmode mit V-O-Si-Charakter (*out of phase*-V-O-Si: 1064 cm⁻¹) in diesem Bereich. Die Normalmoden der Vanadylbindungen erhalten ihren typischen Streckschwingungscharakter durch die entsprechende Kraftkonstante, wohingegen die V-O-Si-Schwingung ihren Charakter durch $f(\text{V-O})$ und $f(\text{Si-O})_{\text{V-O-Si}}$ erhält. Hierbei ist die Phasenverschiebung dieser Banden maßgeblich durch die ankernden V-O-Si-Bindungen charakterisiert. Bei der Betrachtung der unhydroxylierten Spezies lassen sich Normalmoden den Vanadylbindungen (*in phase*-V=O: 1054 cm⁻¹, *out of phase*-V=O: 1062 cm⁻¹) sowie den V-O-Si-Schwingungen der Oberflächenspezies (*in phase*-V-O-Si: 1064 cm⁻¹, *out of phase*-V-O-Si: 1061 cm⁻¹) zuordnen. Wie die Normalmoden der hydroxylierten Oberflächenspezies können die Normalmoden der unhydroxylierten Spezies über die Kraftkonstanten mit dem höchsten Beitrag zur Schwingung definiert werden, wohingegen die Phasenverschiebung dieser Schwingungen maßgeblich durch die ankernden V-O-Si-Bindungen bestimmt wird.

5.4 Oberflächenmodelle für die disperse Titanoxid-Spezies

Titanoxid als Oberflächenspezies wurde experimentell unter anderem mittels UV-Raman-Spektroskopie^{[20] [133] [95] [26]} und Vis-Raman-Spektroskopie^{[113] [121] [119] [14] [134] [108]} auf verschiedenen Trägermaterialien untersucht. Bisher wurde angenommen, dass sich aufgrund der chemischen Eigenschaften bis zu einer Beladungsdichte von 4 Ti nm^{-2} hauptsächlich isolierte TiO_4 -Zentren ausbilden, während bei hohen Beladungsdichten (ab 4 Ti nm^{-2}) ein-/zweidimensionale Oligomere gebildet werden können. Die theoretische Untersuchung mittels DFT-Berechnungen und Normalmodenanalysen dieser Systeme ist jedoch in der Literatur bis auf wenige Ausnahmen^{[21] [30]} nicht beschrieben worden. Insbesondere die Untersuchung der Titanoxid-Oberflächenspezies mittels einer Kraftfeldanalyse wurde nach bisherigem Stand noch nicht durchgeführt. Die dominierenden Strukturvorschläge für die Titanoxid-Spezies sind im Allgemeinen (i) geschlossene Titansilicate der Form $\text{Ti}(\text{OSi})_4$, (ii) offene Titansilicalite der Form TiO_3OH eines nicht perfekten Silicats sowie (iii) terminale $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{O}_{4-x}$ -Spezies. Für die dehydratisierten Oberflächenspezies wird auf der Basis spektroskopischer Daten häufig das Modell des TiO_4 -Tetraeders angenommen, während für die hydratisierte Spezies oftmals davon ausgegangen wird, dass eine Hydroxylierung des Tetraeders vorliegt und sich die Struktur nach (iii) ändert.^{[21] [30]} Wird wie im Fall des SiO_2 -getragenen Systems Titanoxid als Oberflächenspezies angenommen, müssen konsequenterweise die Strukturen der geschlossenen Titansilicate (i) angezweifelt und die Zuordnung der Raman-Banden auf eine plausible Oberflächenstruktur angepasst werden. Die in dieser Simulation verwendeten Modelle sollen neue Erkenntnisse über die Natur der Titanoxid-Oberflächenspezies sowie den Einfluss des SiO_2 -Trägers auf die charakteristischen Normalmoden der Oberflächenspezies geben. Es werden zwei monomere Spezies simuliert, die sich in der Anzahl der Hydroxylgruppen voneinander unterscheiden. Dies soll sowohl den Effekt der Hydroxylierung als auch einer Anbindung an den SiO_2 -Träger verdeutlichen, auf dessen Basis im Verlauf der Diskussion eine Interpretation der Titanoxid-Struktur vorgenommen wird. Die Titanoxid-Oberflächenspezies kann durch das Ersetzen eines Siliziumatoms des POSS-Trägers durch ein Titanatom an den SiO_2 -Träger angebunden werden. Dementsprechend wird die Bindungslänge $\text{Ti-O} = 1,811 \text{ \AA}$ angepasst. Eine Änderung der Ti-O -Bindungslänge im Verhältnis zu der Bindungslänge $\text{Si-O} = 1,64 \text{ \AA}$ führt zwangsläufig zu einer Deformation der POSS-Struktur, deren strukturelle Änderung im Folgenden jedoch nicht berücksichtigt wird. Nach Guo et al.^[135] kann für die disperse Titanoxid-Spezies davon ausgegangen werden, dass sich keine Ti=O -(Titanyl-)Bindungen ausbilden, sondern favorisiert terminale Ti-OH -Bindungen entstehen. Die in Abbildung 5.17 dargestellten Oberflächenspezies unterscheiden sich in der Anzahl der an das Titanatom gebundenen Hydroxyl-Gruppen. Abbildung 5.17a beschreibt eine monomere Spezies mit einer termi-

nenen Hydroxyl-Gruppe, das Modell in Abbildung 5.17b besitzt dagegen zwei terminale Hydroxyl-Gruppen. Anhand dieser beiden monomeren Modelle sollen der Einfluss der Hydroxyl-Gruppen als auch der Einfluss der Anbindung an den SiO₂-Träger untersucht werden.

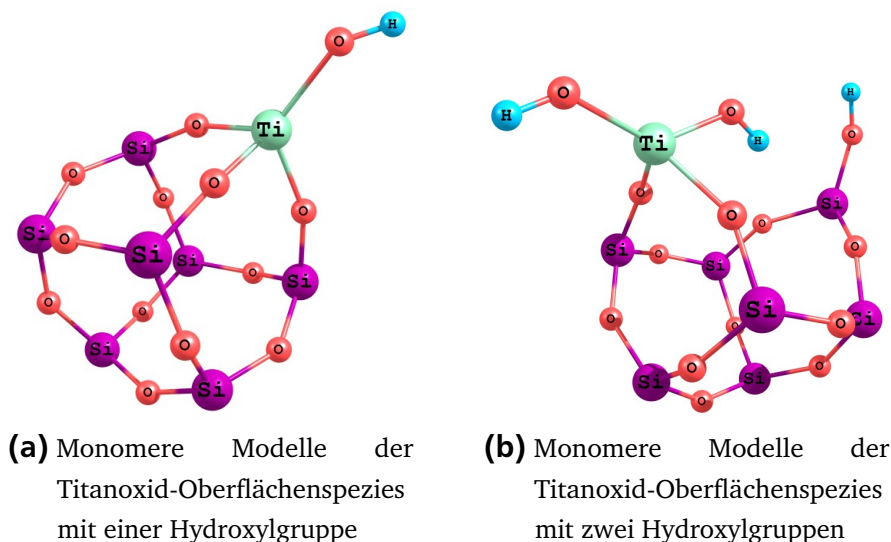


Abbildung 5.17.: Atommodelle der monomeren Titanoxid-Oberflächenspezies

Auf der Basis der *in phase*- sowie *out of phase*-Ti-O-Si-Normalmoden wurden die Kraftkonstanten der Oberflächenspezies berechnet und als Grundlage für weitere Simulationen verwendet.

Tabelle 5.8.: Verwendete Kraftkonstanten für die Modelle der monomeren Titanoxid-Spezies in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$

	$f(\text{Ti-O})_{\text{Ti-O-H}}$	$f(\text{Ti-O})$	$f(\text{Si-O})_{\text{Ti-O-Si}}$	$f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$	$f(\text{O-H})$
Startparameter	4	4	4,5	4,14	7,3
nach Verfeinerung	4,63	4,4	4,56	4,14	7,3

Die berechneten Kraftkonstanten der Ti-O-Bindungen liegen im Bereich von 4–4,6 $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$, ähnlich den Werten für die Si-O-Bindungen. Nach aktuellem Stand sind die hier durchgeführten Simulationen die ersten ihrer Art und können daher nicht mit Literaturwerten verglichen werden. Werte für die Kraftkonstanten von TiO₂ mit einer anatsen Modifikation^{[136] [137]} können zum Vergleich nicht herangezogen werden, da die Implementierung von Biege- bzw. Interaktionskraftkonstanten für die Berechnung der Normalmoden des TiO₂ notwendig ist und die Werte der Bindungskraftkonstanten durch diese stark beeinflusst werden. In dem System Ti_xO_y/POSS werden sowohl Biege- als auch Interaktionskraftkonstanten aus Komplexitätsgründen vernachlässigt, da ihr Einfluss auf die Position der Normalmoden gering ist.

5.5 Normalmodenanalyse der monomeren Modelle

5.5.1 Anbindung der monomeren Oberflächenspezies an POSS

Die Untersuchung der monomeren Titanoxid-Oberflächenspezies auf einem POSS-Träger ist für das Verständnis der Oberflächenspezies von großer Bedeutung. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Anbindung an einen SiO_2 -Träger großen Einfluss auf die Position der Normalmoden hat. Guo et al. ^[21] ^[135] haben anhand von DFT-Berechnungen die elektronische Struktur verschiedener Ti_xO_y /POSS-Modelle mit experimentellen NEXAFS-Daten verglichen. Aus den Ergebnissen konnte die Abwesenheit von Titanyl-Gruppen bei geringen Beladungsdichten unterhalb von 13 wt% gefolgert werden.

5.5.1.1 Einfluss des SiO_2 -Trägers

Eine Normalmodenanalyse von Titanoxid auf einem SiO_2 -Träger wurde bisher nicht durchgeführt. Die im Kapitel 5.2.1 beschriebenen Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass die Adaptierung der Oberflächenspezies von großer Bedeutung für die Interpretation der Normalmoden ist und ein zu stark reduziertes System die Oberflächenspezies nicht ausreichend repräsentiert ^[29]. Abbildung 5.18 stellt die Ergebnisse der Simulation der Anbindung der Oberflächenspezies an den SiO_2 -Träger am Beispiel des Modells mit einer Hydroxyl-Gruppe dar. In der Simulation wurde der Einfluss der entsprechenden Kraftkonstante im dargestellten Bereich auf die Position der Normalmoden untersucht.

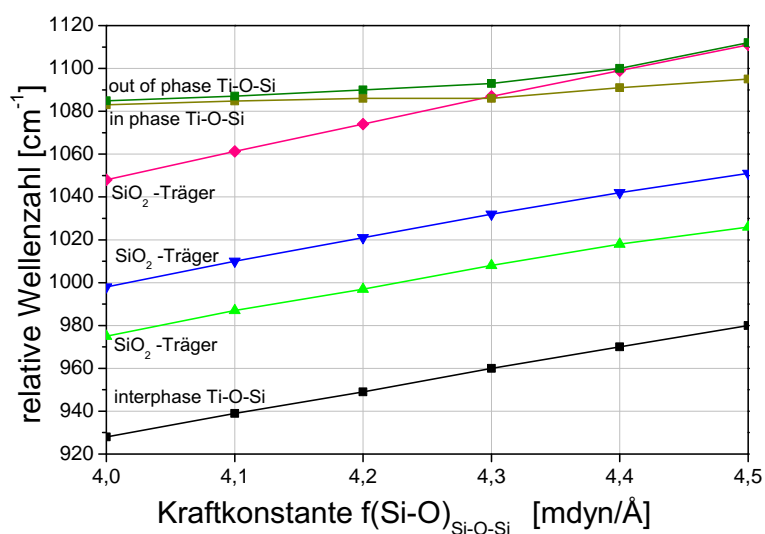


Abbildung 5.18.: Berechnete Position der Normalmoden in Abhängigkeit von der Anbindung an den SiO_2 -Träger. Hinweis: Aus Gründen der Übersicht ist lediglich eine Auswahl an Normalmoden dargestellt.

Auf Basis der in Abbildung 5.18 dargestellten Ergebnisse lassen sich folgende Aussagen hinsichtlich der Anbindung der Oberflächenspezies auf den SiO₂-Träger treffen:

- (i) Die Anbindung der Oberflächenspezies an das Trägermaterial bewirkt eine Verschiebung der Normalmoden zu höheren Wellenzahlen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich die reduzierte Masse des schwingenden Systems durch die ansteigende Adaptierung der Spezies an den SiO₂-Träger verringert und über $\tilde{\nu} \propto \sqrt{\frac{1}{\mu}}$ Einfluss auf die Lage der Normalmoden nimmt.
- (ii) Neben Normalmoden, die eindeutig der Oberflächenspezies zugeordnet werden können, gibt es ebenfalls Normalmoden, deren Ursprung dem SiO₂-Träger zugewiesen werden kann.
- (iii) Normalmoden können sich mit zunehmender Kraftkonstante kreuzen, was bei ihrer Interpretation berücksichtigt werden muss.

Tabelle 5.9.: Prozentuale Anteile der Kraftkonstanten an den Raman-Banden der monomeren Titanoxid-Spezies am Beispiel des Modells mit einer Hydroxyl-Gruppe. Der Wert der Kraftkonstanten für die in der Tabelle dargestellten Normalmoden beträgt 4,1 mdynÅ⁻¹

	940	991	991	1015	1036	1066	1085	1088
f(Ti-OH)	1	0	0	1	0	0	2	0
f(Ti-O)	0	0	0	0	0	0	35	32
f(Si-O) _{Ti-O-Si}	0	0	0	0	6	0	50	47
f(Si-O) _{Si-O-Si}	94	91	91	92	88	100	0	0
f(O-H)	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 5.9 stellt die prozentualen Anteile der jeweiligen Kraftkonstanten an den Normalmoden dar. Aus diesen Daten lassen sich folgende Aussagen bzgl. der Natur der Schwingungen ableiten:

- (I) Normalmoden der Titanoxid-Oberflächenspezies können nicht als lokalisiert betrachtet werden. Daher ist das Bild eines zweiatomigen Oszillators für die Beschreibung der Schwingungen nicht ausreichend.
- (II) Neben Normalmoden, die eindeutig der Oberflächenspezies zugeordnet werden können (1085 cm⁻¹ und 1088 cm⁻¹), gibt es Normalmoden, die ihren Ursprung im SiO₂-Träger haben. Aufgrund der Kopplung der Oberflächenspezies an das Trägermaterial kann ein Impulsübertrag vom Träger auf die Oberflächenspezies stattfinden. Als Resultat können Bindungen der Oberflächenspezies schwingen, ohne dass die entsprechenden Kraftkonstanten entscheidend beteiligt sind.

5.5.1.2 Einfluss der ankernden Ti-O-Si-Bindungen

Es ist anzunehmen, dass neben der generellen Ankopplung der Titanoxid-Spezies an den SiO₂-Träger auch die Anzahl der ankernden Ti-O-Si-Bindungen signifikanten Einfluss sowohl auf die Position der Normalmoden als auch auf den Charakter der Schwingung haben kann. Auf der Basis des dreifach verankerten Monomers wird die Kraftkonstante der ankernden Bindung ($f(\text{Ti-O})$) methodisch verändert und der Einfluss auf die Normalmoden der Oberflächenspezies untersucht.

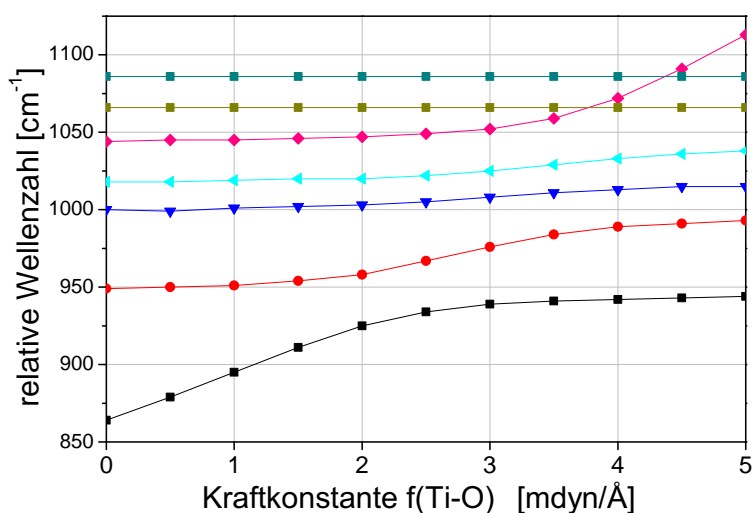


Abbildung 5.19.: Berechnete Position der Normalmoden in Abhängigkeit der ankernden Ti-O-Si-Bindungen. Hinweis: Aus Gründen der Übersicht ist lediglich eine Auswahl an Normalmoden dargestellt.

Die in Abbildung 5.19 wiedergegebenen Ergebnisse der Simulationen zeigen die Positionen der Normalmoden in Abhängigkeit der ankernden Ti-O-Si-Bindungen. Hierbei ist zu erkennen, dass ähnlich wie bei der Vanadiumoxid-Spezies zwei Gruppen von Normalmoden bestehen: zum einen Normalmoden, deren Position unabhängig von der Anzahl der ankernden Bindungen ist, und zum anderen Normalmoden, deren Positionen sich mit der Anzahl der ankernden Bindungen verändert. Die Ursache für das Auftreten sowohl der erstgenannten als auch der letztgenannten Normalmoden liegt hauptsächlich in der Natur der Schwingungen sowie der geometrischen Struktur des SiO_2 -Trägers. Es fällt auf, dass nur Normalmoden, deren Ursprung im Träger liegt und deren Schwingung ebenfalls eine Oberflächenschwingung induziert, von der Variation der ankernden Bindungen betroffen sind. Alle anderen Schwingungen innerhalb des SiO_2 -Trägers bleiben von der Variation der Ti-O-Si-Bindungen unbeeinflusst. Auf Basis dieser Simulation ist es daher möglich, festzustellen, welche der SiO_2 -Träger-induzierten Normalmoden Einfluss

auf die Oberflächenspezies haben. Insbesondere wird dies bei der Modenzuordnung im Bereich $930\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ von großer Bedeutung sein.

5.5.2 Einfluss einer Hydroxylierung der monomeren Modelle

Neben der Anbindung der Oberflächenspezies an den SiO_2 -Träger könnte die Anbindung von Hydroxyl-Gruppen die Position und den Charakter der Normalmoden beeinflussen. In der Forschung^[21] konnte die Formation von Titanyl-Gruppen unter dispersen Bedingungen nicht bestätigt werden, jedoch gilt die Bildung von Titanoxid-Spezies mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen unter dehydratisierten Bedingungen als sehr wahrscheinlich.^[21] In diesem Abschnitt soll untersucht werden, welchen Einfluss die Anbindung der Hydroxylgruppen auf die charakteristischen Schwingungen im Bereich $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ hat. Hierzu wurde die Lage der charakteristischen Normalmoden in Abhängigkeit von der Kraftkonstante $f(\text{Ti-OH})$ beschrieben.

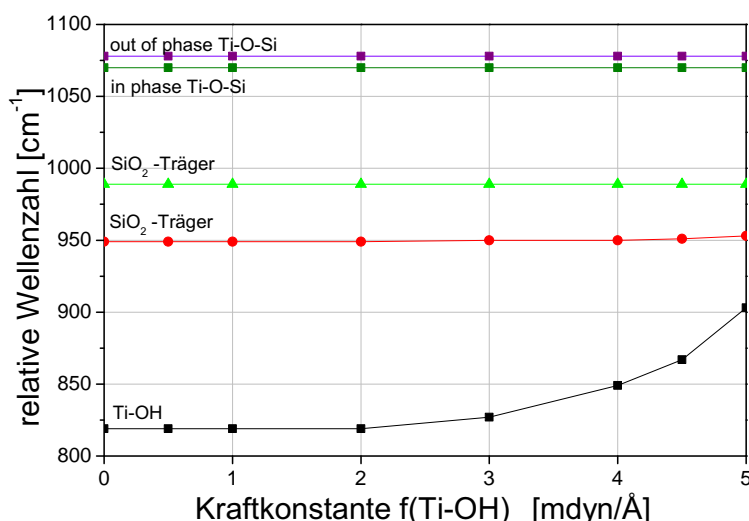


Abbildung 5.20.: Berechnete Position der Normalmoden in Abhängigkeit von der Hydroxyl-Gruppe

Abbildung 5.20 stellt die Ergebnisse der Simulation graphisch dar. Aus den Verläufen der Kurven können folgende Schlüsse über den Einfluss der Hydroxyl-Gruppen gezogen werden:

- (i) Die Anbindung der Hydroxylgruppen hat keinen Einfluss auf die Lage der charakteristischen Normalmoden oberhalb von 950 cm^{-1} . Daraus lässt sich schließen, dass diese Banden entweder Banden des reinen POSS-Moleküls oder aber reine Ti-O-Si-Banden sind, welche von der Ti-OH-Bindung vollkommen unbeeinflusst bleiben.
- (ii) Die einzige von $f(\text{Ti-OH})$ beeinflusste Kraftkonstante ist eine Bande bei $825\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, welche dementsprechend eindeutig einer Ti-OH-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Der Informationsgehalt dieser Simulation ist für die weitere Interpretation der

Normalmoden von großer Bedeutung, da anders als bei der Vanadiumoxid-Spezies die Hydroxyl-Gruppe keinen Einfluss auf die charakteristischen Schwingungen nimmt und eine Zuordnung der Normalmoden unabhängig von der Anzahl der Hydroxylgruppen durchgeführt werden kann.

5.5.3 Bandenzuordnung auf Basis der monomeren Modelle

Die Simulation der Titanoxidoberflächenspezies auf einem SiO_2 -Trägermaterial soll in Kombination mit spektroskopischen Untersuchungen neue Erkenntnisse bzgl. der Natur der Oberflächenspezies ergeben. Studien haben bereits gezeigt, dass Titanoxid keine terminale Titanylbindung unter dispersen Bedingungen bildet, stattdessen jedoch bevorzugt terminale Ti-OH-Gruppen entstehen.^{[21] [104]} Die Eigenschaften der Titanoxid-Oberflächenspezies unterscheiden sich signifikant von denen der Vanadiumoxid-Spezies. Die Ergebnisse aus den Studien der Vanadiumoxid-Spezies hinsichtlich der Schwingungsstruktur können daher nicht analog übertragen werden. Es ist von Interesse, inwiefern charakteristische Eigenschaften der Titanoxid-Oberflächenspezies auf Basis einer Simulation bestimmt werden können und ob beispielsweise eine direkte Unterscheidung zwischen einfach- und zweifach-hydroxylierten Spezies zu treffen ist.

Tabelle 5.10.: Zusammenfassung der für die Simulation verwendeten Kraftkonstanten. Die Kraftkonstanten sind in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$ angegeben

$f(\text{Ti-O})$	$f(\text{Ti-OH})$	$f(\text{Si-O})_{\text{Ti-O-Si}}$	$f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$	$f(\text{O-H})$
4,4	4,634	4,56	4,14	7,3

Die in Abbildung 5.21 dargestellten Ergebnisse der Simulationen für die beiden Modelle wurden auf der Grundlage der in Tabelle 5.10 dargestellten Kraftkonstanten berechnet. Im Folgenden werden die für die Oberflächenspezies charakteristischen Normalmoden auf Basis der Normalmodenanalyse diskutiert.

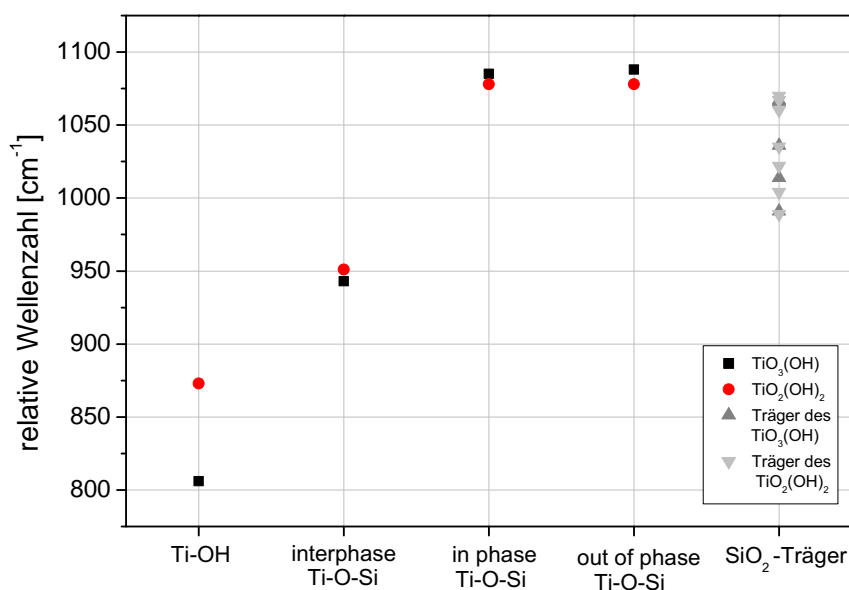


Abbildung 5.21.: Zusammenfassung der berechneten Raman-Banden der unhydroxylierten und hydroxylierten monomeren Spezies

Raman-Banden im Bereich um $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$: In diesem Spektralbereich befinden sich für beide Modelle der Titanoxidspezies zwei charakteristische Normalmoden. Im Bereich $800\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ befinden sich die charakteristischen Ti-OH-Schwingungen. Dabei liegen die Banden der einfach hydroxylierten Spezies (806 cm^{-1}) deutlich unterhalb denen der zweifach hydroxylierten Spezies (875 cm^{-1}). Die Verschiebung der Ti-OH-Bande kann, wie bereits erwähnt, über die veränderte reduzierte Masse des schwingenden Feder-Masse-Systems erklärt werden. Die Interpretation der Normalmoden im Bereich $940\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ ist deutlich komplexer, obwohl es sich bei beiden Modellen um eine *interphase*-Ti-O-Si-Mode handelt, bei der es ähnlich wie bei der *interphase*-Mode des Vanadiumoxids/POSS-Systems zu einem Impulsübertrag vom SiO_2 -Träger auf die Oberflächenspezies kommt, bei dem die Kraftkonstanten der Oberflächenspezies keinen Einfluss auf die Schwingung nehmen. Es ist daher in Frage zu stellen, ob es sich hierbei noch um eine *interphase*-Mode handelt oder bereits von einer reinen Schwingung des SiO_2 -Trägers ausgegangen werden muss. Beim Vergleich der Zuordnung der *interphase*-Ti-O-Si-Moden der einfach hydroxylierten Titanoxidspezies (vgl. Kapitel 5.5.1.2: rote Kurve, $f(\text{Ti-O}) = 0\text{ mdyn\AA}^{-1}$) mit der der zweifach hydroxylierten Spezies (vgl. Kapitel 5.5.1.2: schwarze Kurve, $f(\text{Ti-O}) = 4,56\text{ mdyn\AA}^{-1}$) ist zu erkennen, dass beide *interphase*-Moden einen unterschiedlichen Ursprung haben und nur aufgrund der Anbindung der Oberflächenspezies einen identischen Charakter annehmen. Die Normalmode des zweifach hydroxylierten Titanoxids verliert beim Übergang zur einfach hydroxylierten Spezies (vgl. Abbildung 5.19 rote Kurve $f(\text{Ti-O}): 0 \rightarrow 4,56\text{ mdyn\AA}^{-1}$) ihren *interphase*-Charakter zu Gunsten einer reinen Normalmode des SiO_2 -Trägers. Dies spiegelt sich sowohl in

der Verschiebung von 945 cm^{-1} nach 980 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.19) als auch in dem Charakter der Schwingung wider. Die Normalmode der einfach hydroxylierten Titanoxid-Spezies wird mit ansteigender Adaptierung einer zweiten Hydroxyl-Gruppe zu einer Normalmode des SiO_2 -Trägers (vgl. schwarze Kurve $f(\text{Ti-O}): 4,56 \rightarrow 0\text{ mdyn\AA}^{-1}$). Diese verschiebt sich mit steigender Hydroxylierung in Richtung der kleineren Wellenzahlen (von 950 cm^{-1} zu 850 cm^{-1}). Die Analyse der *interphase*-Ti-O-Si-Mode der beiden monomeren Modelle gibt somit Aufschlüsse über das von der Anbindung an den SiO_2 -Träger abhängige Verhalten der Normalmoden. Auf Basis der berechneten Normalmoden für beide Modelle kann geschlossen werden, dass die *interphase*-Ti-O-Si-Normalmode des zweifach hydroxylierten Modells energetisch über der *interphase*-Ti-O-Si-Normalmode des einfach hydroxylierten Modells liegt. Dieser Effekt kann auf die veränderte Geometrie der Oberflächenspezies zurückgeführt werden. Die Geometrie der Oberflächenspezies scheint im Vergleich zu der der Vanadiumoxid-Spezies einen deutlich höheren Einfluss auf die Lage der Normalmoden zu haben.

Raman-Banden im Bereich um $1000\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$

Der Bereich $1000\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ ist dominiert von Normalmoden, deren Ursprung dem SiO_2 -Träger zugeordnet werden kann und die nur insignifikante Beiträge aus den Kraftkonstanten der Oberflächenspezies erhalten. Jedoch induzieren diese Normalmoden unter Umständen eine messbare Schwingung der Oberflächenspezies und können für die Bestimmung der Oberflächenspezies hilfreich sein. Der Bereich $1070\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ ist für die Untersuchung der Oberflächenspezies bedeutend relevanter als der Bereich $1000\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$, da beide Modelle der Titanoxid-Spezies in diesem Bereich charakteristische *in phase*- sowie *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingungen aufweisen, die maßgeblich von den Kraftkonstanten der Oberflächenspezies verursacht werden. Hierbei unterscheiden sich die *in phase*- sowie *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingungen in der Phasenverschiebung der ankernden Ti-O-Si-Bindung. Das Energieniveau der *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung liegt etwas höher als das der korrespondierenden *in phase*-Mode. Diese energetische Differenz beträgt für das einfach hydroxylierte Monomer ca. 3 cm^{-1} , für die zweifach hydroxylierten Spezies $\leq 1\text{ cm}^{-1}$. Die Ergebnisse der Normalmodenanalyse geben somit keinen eindeutigen Hinweis auf eine mögliche Unterscheidung zwischen der *in phase*- und *out of phase*-Schwingung. Die Verschiebung der charakteristischen Ti-O-Si-Schwingungen der einfach hydroxylierten ($1085\text{--}1088\text{ cm}^{-1}$) bzw. zweifach hydroxylierten (1078 cm^{-1}) Oberflächenspezies ist signifikanter und könnte aus spektroskopischer Sicht Indizien für die Natur der Oberflächenspezies bereitstellen.

5.5.4 Zusammenfassung

Theoretische Simulationen auf Basis einer Normalmodenanalyse wurden anhand von repräsentativen Modellsystemen für Vanadiumoxid- als auch Titanoxid-Oberflächenspezies durchgeführt. Alle simulierten Modelle bestehen aus einem SiO_2 -Modellträger auf der Basis eines polyhedralen Oligosilsesquioxan (POSS), auf dem die Oberflächenspezies über V-O-Si- bzw. Ti-O-Si-Bindungen adaptiert ist. Für die Vanadiumoxid-Spezies wurden insgesamt vier Modelle erstellt, die eine hydroxylierte/unhydroxylierte monomere/dimere Spezies repräsentieren. Für die Titanoxid-Spezies wurden zwei monomere Modelle erstellt, die sich in der Anzahl der Hydroxyl-Gruppen unterscheiden. Mit den für diese Studie gewählten Modellen kann die Oberflächenspezies realistisch dargestellt und es konnten neue Ansätze für eine Interpretation der Oberflächenspezies gefunden werden:

1. Es ist fraglich, ob die häufig in der Literatur gemachte Annahme eines SiO_2 -zwei-atomigen Oszillators die Natur der Molekülschwingungen hinreichend beschreibt. Die Ergebnisse der Simulationen aller Modelle haben gezeigt, dass die Normalmoden einer Schwingung Anteile verschiedener Kraftkonstanten aufweisen und der Charakter einer Schwingung nicht nur von der Kraftkonstante der direkten Bindungspartner abhängt, sondern maßgeblich von der Kraftkonstante mit dem höchsten Anteil bestimmt wird. Dies hat zur Folge, dass es bei *interphase*-Moden zu einem Impulstransfer vom SiO_2 -Träger und Oberflächenspezies kommt, bei denen die Kraftkonstanten der Oberflächenspezies nur insignifikanten Einfluss auf die Normalmode haben und der bestimmende Anteil aus den Kraftkonstanten des SiO_2 -Trägers kommt.

2. Frühere Untersuchungen^[29] eines 8-Atom-Modells einer Vanadiumoxid-Spezies haben bereits den Einfluss des Trägers auf die Zuordnung der Normalmoden beschrieben. Die Implementierung eines komplexeren SiO_2 -Trägers in der vorliegenden Untersuchung hat gezeigt, dass das 8-Atom-Modell das Trägermaterial unzureichend widerspiegelt und zu einer fehlerhaften Zuordnung der Normalmoden führen kann. Die hier berechneten Modelle haben zudem gezeigt, dass die Normalmoden mit der Adaptierung der Oberflächenspezies an den SiO_2 -Träger eine spektrale Verschiebung (zu höheren Energien mit ansteigender Adaptierung) verursachen. Dieses Verhalten beweist den signifikanten Einfluss des SiO_2 -Trägers auf die Position der charakteristischen Normalmoden der Oberflächenspezies und muss bei der Zuordnung der Normalmoden berücksichtigt werden.

3. Neben charakteristischen Normalmoden der Oberflächenspezies können auch Normalmoden des SiO_2 -Trägers berechnet werden. Diese Normalmoden können Einfluss auf die Moden der Oberflächenspezies nehmen, die dann als *interphase*-Moden bezeichnet werden. Weiterhin gibt es Moden, die die Oberflächenspezies nicht beeinflussen bzw. nicht von der Oberflächenspezies beeinflusst werden. Bei diesen Moden wird von einer reinen Normalmode des SiO_2 -Trägers ausgegangen.

4. Die Adaptierung hat im Fall der Vanadiumoxid-Modelle signifikanten Einfluss sowohl auf die Lage der charakteristischen Banden als auch auf die energetische Aufspaltung der Vanadyl-Schwingungen. Eine Implementierung von Hydroxyl-Gruppen bewirkt immer eine Veränderung der Anbindung der Oberflächenspezies an den SiO_2 -Träger, da die Hydroxyl-Gruppe immer zu Gunsten einer V-O-Si-Bindung adaptiert wird. Basierend auf der Erkenntnis, dass der Charakter einer Schwingung auch von der Geometrie der Oberflächenspezies abhängt (insbesondere von der Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen), konnte anhand hydroxylierter Modelle eine energetische Aufspaltung der Vanadyl-Schwingung berechnet werden. Diese Schwingung spaltet sich in eine *in phase*- sowie *out of phase*-V=O-Schwingung auf, die sich in der Phasenbeziehung der ankernden V-O-Si-Schwingungen unterscheiden.

Durch die Simulation der Oberflächenspezies auf einem realistischen Modellträger konnten wertvolle Erkenntnisse über Molekülschwingungen, aber auch das Zwei-Phasen-System aus Oberflächenspezies und Träger gewonnen werden. Auf der Grundlage dieser Simulationen in Kombination mit den spektroskopischen Ergebnissen soll das Verständnis der Struktur der Oberflächenspezies erweitert werden.

6 Strukturvorschläge der dispersen Vanadium- und Titanoxid-Spezies

6.1 Struktur der dispersen Vanadiumoxid-Spezies

Disperses Vanadiumoxid wurde in der Vergangenheit aufgrund seiner Verwendbarkeit in katalytischen Prozessen in einer Vielzahl von Studien sowohl auf seine strukturellen^{[69] [85] [64] [13] [12] [58]} als auch seine katalytischen Eigenschaften^{[100] [101] [49] [138] [139] [21] [102]} untersucht. Bereits zu einem frühen Zeitpunkt wurde erkannt, dass die strukturelle Beschreibung der Oberflächenspezies einen hydratisierten und einen dehydratisierten Zustand unterscheiden muss. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen von $\geq 400^\circ\text{C}$, die für die Herstellung des dehydratisierten Zustandes notwendig ist, wurde die Struktur der Oberflächenspezies weitaus intensiver unter dehydratisierten Bedingungen als unter hydratisierten Bedingungen untersucht. Unter dieser Einschränkung haben Wachs et al.^[53] um 1992 einen Strukturvorschlag erarbeitet, der bis zum aktuellen Zeitpunkt die in der Literatur getroffenen Interpretationen für die disperse Vanadiumoxid-Oberflächenspezies stark beeinflusst. Unter dispersen Bedingungen (≤ 20 Titanoxid % einer Monolage) ordnet sich die Vanadiumoxid-Spezies ausschließlich in isolierten Mono-oxo-Vanadiumspezies auf der Oberfläche des Trägers (z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2) an, wohingegen mit steigender Beladungsdichte eine Oligomerisierung der Monomere auf dem SiO_2 -Träger bis hin zu einem dreidimensionalen Schichtwachstum einer kristallinen V_2O_5 -Phase stattfindet. In jüngerer Vergangenheit haben spektroskopische Untersuchungen das traditionelle Bild einer isolierten, monomeren Vanadiumoxid-Spezies in Frage gestellt^{[13] [12] [46]} und auf die Möglichkeit einer Koexistenz von verschiedenartigen Monomeren und kurzkettigen Oligomeren hingewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten auf Basis eines neuartig entwickelten UV-Raman-Aufbaus neue Erkenntnisse hinsichtlich der Natur der Oberflächenspezies sowohl unter hydratisierten als auch dehydratisierten Bedingungen erlangt werden. Aufbauend auf diesen Informationen wird im folgenden Abschnitt ein Modell der Oberflächenspezies für Beladungsdichten um $0,00001$ bis $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ sowohl unter dehydratisierten als auch hydratisierten Bedingungen entwickelt.

6.1.1 Zusammenfassung der unter hydratisierten Bedingungen erzielten experimentellen Ergebnisse

6.1.1.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektroskopie an den dispersen Vanadiumoxid-Proben ermöglicht die Untersuchung von elektronischen Übergängen innerhalb der Oberflächenspezies. Hierbei können zum einen Übergänge der freien d-Orbitale innerhalb eines Ions (d-d-Übergänge), zum anderen *Charge-Transfer*-Übergänge innerhalb der Oberflächenspezies (Sauerstoff → Vanadium) nachgewiesen werden, die ein guter Indikator für die Existenz von V^{5+} -Zentren sind. Aus den UV-Vis-Daten konnten für die dispersen Vanadiumoxid-Oberflächenspezies die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

1) Die UV-Vis-Spektren zeigen im Bereich 400–500 nm für die untersuchten Proben ($0,005\text{--}0,7\text{ Vnm}^{-2}$) ein breites Signal, welches während einer Dehydratisierung abnimmt und somit eindeutig mit dem Einfluss von Wasser auf die Struktur der Oberflächenspezies in Verbindung gebracht werden kann. Unter Einfluss von adsorbiertem Wasser findet eine Agglomeration der Vanadiumoxid-Spezies^[66] statt und es kommt zu einer pseudo-oktaedrischen Anordnung der Oberflächenspezies.^{[97] [85] [68]}

2) Im Bereich um 240 nm und 280 nm sind zwei sich überlappende Banden für alle Proben zu erkennen. Basierend auf Referenzmaterialien für Orthovanadate (Na_3VO_4 , K_3VO_4 und $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$), Pyrovanadate ($\text{t-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{m-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ und $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$) sowie Metavanadate (KVO_3 , NH_3VO_3 , NaVO_3 und $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_6$) konnten den Absorptionsbanden zum einen die Koordinierung der Vanadiumoxid-Spezies zugeordnet werden, zum anderen konnte eine Oligomerisierung nachgewiesen werden.^[78] Hierbei kann das Bandenpaar bei 240 nm und 270 nm der Orthovanadat-Struktur einer tetraedrischen Koordination der Vanadiumoxid-Spezies zugeordnet werden. Mit steigender Beladungsdichte ($0,1$ und $0,7\text{ Vnm}^{-2}$) verschiebt sich diese Bande zu einer Wellenlänge von 250 nm. Diese Verschiebung könnte eine Oligomerisierung der Oberflächenspezies andeuten, bei der die tetraedrische Symmetrie der Vanadiumoxid-Spezies jedoch erhalten bleibt, so wie es beispielsweise bei einer Oligomerisierung zweier Monomere zu einem Dimer der Fall sein könnte.^{[59] [76] [75] [61] [60]}

3) Im Bereich um 330 nm ist eine Absorptionsbande angedeutet. Diese ist aufgrund des Überlapps mit der breiten Bande des adsorbierten Wasser für die Proben im hydratisierten Zustand nur als Schulter zu erkennen, für die Proben im dehydratisierten Zustand hingegen deutlich zu erkennen. In der Literatur konnte diese anhand von Referenzmaterialien der Oberflächenstruktur einer Metavanadat-Spezies zugeordnet werden. Diese Strukturen sind nach Marumo et al.^[62] starke Indizien für das Auftreten von oligomeri-

sierten Strukturen der Form $(\text{VO}_3)_n$. Die Oligomerisierung der Vanadiumoxid-Spezies könnte hierbei durch das von Launay et al.^[66] anhand von FT-IR-Messungen beschriebene Auftreten von V-OH-Gruppen begünstigt werden. Nach Launay et al.^[66] könnte in einer reduzierenden Atmosphäre eine Vanadiumoxid- Oberflächenspezies der Form $\text{V}(\text{O}^-)_x(-\text{O}-\text{Si})_{3-x}$ gebildet werden, über die es zu einer Oligomerisierung kommen kann. Bei dieser Interpretation bleibt allerdings offen, was der reduzierende Reaktionspartner für die Bildung einer O^- -Spezies ist.

6.1.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der UV-Raman-Spektroskopie

Die UV-Raman-Spektroskopie ermöglicht bei der Untersuchung von Festkörpersystemen, wie sie hier an SiO_2 -getragenen Vanadiumoxids erfolgte, aufgrund der Möglichkeit zur selektiven Resonanzverstärkung sogar bei Beladungsdichten um $0,00005 \text{ Vnm}^{-2}$ neue Einblicke in die Natur hochdisperser Systeme. Hierbei ist neben der erhöhten Sensitivität durch die Resonanzverstärkung auch das Auftreten von Obertonschwingungen aufgrund der selektiven Verstärkung totalsymmetrischer Schwingungen von großem Mehrwert für die Interpretation der spektroskopischen Daten. Auf Basis der UV-Raman-Ergebnisse der dispersen Vanadiumoxid-Spezies konnten folgende Kerninformationen extrahiert werden:

1) Für die Proben mit Beladungsdichten unterhalb von $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ kann ein deutliches Signalwachstum im Bereich um 910 und 956 cm^{-1} identifiziert werden, wohingegen im charakteristischen Bereich der Vanadyl-Streckschwingung bei 1035 cm^{-1} keine Signalanahme zu detektieren ist. Für die Proben mit einer Beladungsdichte von $0,0001$, $0,0005$, $0,001$ sowie $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ sind unter anderem bei $1820\text{--}1840 \text{ cm}^{-1}$ und 1890 cm^{-1} Obertonschwingungen zu erkennen, deren berechnete Signalflächen in einem ähnlichen Verlauf anwachsen wie die der korrespondierenden Fundamentalschwingungen um 910 und 956 cm^{-1} . Es ist daher davon auszugehen, dass die Obertonschwingungen bei 1840 und 1890 cm^{-1} mit denen der Fundamentalschwingungen bei 910 und 956 cm^{-1} korreliert sind. Es kann bei einer Zuordnung beider Banden von einer totalsymmetrischen Schwingung ausgegangen werden. Aufgrund des Mangels an Daten aus der Literatur für das SiO_2 -getragene Vanadiumoxid unter vergleichbaren Bedingungen ist ein Vergleich mit vorherigen Forschungsergebnissen nur begrenzt möglich. Vorwegnehmend kann angemerkt werden, dass gemäß den Simulationen der unhydroxylierten und hydroxylierten Modelle die Hydroxylierung der Oberflächenspezies eine Blauverschiebung der *interphase*-Schwingung bewirken kann und somit über die Position dieser Bande direkte Rückschlüsse auf eine mögliche Hydroxylierung möglich sind.

2) Für die Proben mit einer Beladungsdichte oberhalb von $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ können im Bereich $1020\text{--}1040 \text{ cm}^{-1}$ zwei Banden mit Hilfe der Linienprofilanalyse identifiziert

werden, denen ebenfalls Obertonschwingungen im Bereich um 2050 cm^{-1} zugeordnet werden können. Im Fall der Obertonschwingungen ist aufgrund der Signalintensität keine eindeutige energetische Aufspaltung der Obertonsignale möglich, wie sie für Fundamentalschwingungen der Proben mit einer Beladungsdichte von $0,1$ und $0,7\text{ Vnm}^{-2}$ möglich ist. Chlostra et al.^[12] haben die energetische Aufspaltung der Bande um 1020 und 1035 cm^{-1} unter dehydratisierten Bedingungen bereits auf Basis von Vis-Raman-Untersuchungen nachweisen können und diese einer möglichen Hydroxylierung zugeschrieben. Wu et al.^[13] wiesen auf Basis einer UV-Raman-Studie ebenfalls eine Aufspaltung der Bande um 1030 und 1040 cm^{-1} nach. Sie haben diese ebenfalls auf die Koexistenz verschiedener Oberflächenspezies zurückgeführt, allerdings keinen Strukturvorschlag gemacht. Im Verlauf der Diskussion wird eine detaillierte Analyse dieser beiden Banden durchgeführt. Mit Hilfe der Kombination von Simulation und experimentellen Daten kann der Ursprung dieser Bande erörtert werden.

6.1.2 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse unter dehydratisierten Bedingungen

6.1.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie

Die Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie für die dispersen Vanadiumoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen geben, wie die unter hydratisierten Bedingungen, spezifische Informationen über die Koordinierung sowie eine mögliche Oligomerisierung der Oberflächenspezies. Weiterhin ermöglichen sie, über eine geeignete Auftragung (siehe Abbildung 3.4) der Transmissionsspektren die Bandkantenenergie der Oberflächenspezies abzuschätzen. Auf Basis des von Wachs et al.^[124] entwickelten linearen Zusammenhangs zwischen der Anzahl an V-O-V-Bindungen und der Bandkantenenergie (CVB) können zudem Aussagen über eine mögliche Oligomerisierung getroffen werden. Auf Basis der UV-Vis-Daten der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen konnten folgende Erkenntnisse extrahiert werden:

- 1) Die breite Bande bei $400\text{--}500\text{ nm}$, die der pseudo-oktaedrischen Anordnung der Oberflächenspezies aufgrund der Adsorption von Wasser zugewiesen werden kann, ist für die Proben unter dehydratisierten Bedingungen nicht mehr zu erkennen. Dies lässt auf eine vollständige Dehydratisierung der Vanadiumoxid-Proben schließen.
- 2) Für alle Proben können Absorptionsbanden bei 240 , 280 und 330 nm (sowie 450 nm für die Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7\text{ Vnm}^{-2}$) nachgewiesen werden. Die Absorptionsbanden bei 240 und 280 nm können anhand von Referenzmaterialien einer tetraedisch koordinierten Struktur zugeordnet werden.^{[76] [59] [75]} Diese Strukturen

stellen starke Hinweise für das Auftreten einer tetraedrischen Oberflächenspezies dar. Für die Banden der Probe mit $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$ ist eine Rotverschiebung um ca. 10 nm zu erkennen. Diese Verschiebung kann auf eine Oligomerisierung der Monomere zu Dimeren hinweisen, bei der die tetraedrische Koordinierung der Oberflächenspezies erhalten bleibt (Bildung von ausschließlich kurzkettigen Oligomeren). Für alle untersuchten Proben ist eine Bande bei 330 nm zu erkennen. Diese Bande beschreibt die Ausbildung von oligomeren Strukturen, für die auf Grundlage der Referenzmaterialien für Metavanadate eine Struktur der Form $(\text{VO}_3)_n$ anzunehmen ist. Dieses Ergebnis kann mit der Ausbildung von länger-kettigen Oligomeren erklärt werden. Für die Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ ist weiterhin eine schwache Absorptionsbande bei 450 nm nachzuweisen, die nach Marumo et al.^[62] der oktaedrischen Struktur einer polymerisierten Oberflächenspezies zugeordnet werden kann.

3) Der von Wachs et al.^[124] festgestellte lineare Zusammenhang zwischen der Bandkantenenergie E_g und der Anzahl von V-O-V-Bindungen der Oberflächenspezies ermöglicht eine Abschätzung zur Kettenlänge der Vanadiumoxid-Spezies. Die untersuchten Proben weisen Bandkantenenergien im Bereich 2,9–3,3 eV auf. Unter der Zugrundelegung der von Walter^[78] verwendeten Referenzmaterialien entsprechen diese Werte oligomerisierten Vanadiumoxid-Spezies mit durchschnittlich einer bis drei V-O-V-Bindungen. Die Interpretation der Bandkantenenergien kann allerdings nur unter Vorbehalt erfolgen, da die Referenzmaterialien lediglich eine Aussage über die energetisch niedrigste Bandkante erlauben. Hierbei wird daher nur die Oberflächenspezies mit dem energetisch niedrigsten elektronischen Übergang betrachtet (Spezies mit den meisten V-O-V-Bindungen). Alle anderen Oberflächenstrukturen einschließlich verschiedenartig koordinierter Oberflächen-Spezies werden bei dieser Analyse daher nicht in Betracht gezogen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache stimmen die Ergebnisse sowohl mit der Interpretation der Absorptionsbande bei 330 nm als auch mit den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen überein^{[59] [76] [75] [61] [60] [124] [62] [78]} und bekräftigen die Hypothese einer Koexistenz von monomeren und kurzkettigen oligomeren Vanadiumoxid-Spezies auf der Oberfläche des Trägers.

6.1.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie

Von zentraler Bedeutung für die Determinierung der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen ist die Existenz von V-OH-Bindungen. Eine Vielzahl von Untersuchungen hat die Existenz von V-OH-Bindungen sowohl unter hydratisierten^{[14] [82] [140] [81] [80] [85]} als auch unter oxidativen^{[66] [114]} Bedingungen nachweisen können. Für disperses Vanadiumoxid unter dehydratisierten Bedingungen konnte die Existenz einer V-OH-Bindung bisher nicht nachgewiesen werden. Die FT-IR-

Untersuchungen der dispersen Vanadiumoxid-Proben mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen konnten ein schwaches, aber dennoch deutliches Signal bei 3660 cm^{-1} identifizieren, welches anhand von Daten aus der Literatur^{[14] [82] [140] [81] [80] [85]} eindeutig einer V-OH-Bindung zugeordnet werden kann. Soweit bekannt, konnte somit zum ersten Mal der Nachweis einer V-OH-Bindung unter dehydratisierten Bedingungen für disperses Vanadiumoxid erbracht werden, wodurch sich das bisherige Bild der Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen erweitert.

6.1.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der UV-Raman-Spektroskopie

Ähnlich wie die Ergebnisse der Untersuchung der dispersen Vanadiumoxid-Spezies unter hydratisierten Bedingungen geben auch die UV-Raman-Untersuchungen der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen neue Einblicke in die Natur der Oberflächenspezies, insbesondere für Proben mit Beladungsdichten deutlich unterhalb von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$. Bisher wurden bei diesen Beladungsdichten ausschließlich monomere Spezies angenommen.^{[64] [29] [131]} Die hier durchgeführten UV-Raman-Untersuchungen ergaben folgende Resultate:

1) Anders als bei den hydratisierten Proben kann das Anwachsen der Raman-Signale bei Proben mit einer Beladungsdichte unterhalb $0,001 \text{ Vnm}^{-2}$ aufgrund der durch die *in situ*-Messbedingungen verursachten Signalverluste nicht untersucht werden. Ab einer Beladungsdichte von $0,001 \text{ Vnm}^{-2}$ ist ein deutliches Signalwachstum im Bereich um 920 , 1020 , 1035 sowie 1065 cm^{-1} verbunden mit einer Signalabnahme bei 978 cm^{-1} zu erkennen. Im Bereich der Obertonschwingungen oberhalb von 2000 cm^{-1} können deutliche Banden unter anderem bei 2045 und 2075 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die Analyse dieser Banden lässt darauf schließen, dass die Bandenpaare 1020 und $2039\text{--}2045 \text{ cm}^{-1}$ sowie $1035\text{--}1040$ und $2070\text{--}2075 \text{ cm}^{-1}$ miteinander korreliert sind. Das Auftreten von Obertonschwingungen ist charakteristisch für eine A-Term-Resonanzverstärkung totalsymmetrischer Schwingungen.^{[13] [141] [63]} Aus den Informationen der Obertonschwingungen kann für die Schwingungen bei 1020 und 1035 cm^{-1} auf einen totalsymmetrischen Charakter geschlossen werden, welcher auf eine Vanadyl-Streckschwingung hindeutet.

2) Für die dehydratisierten Proben ist anders als bei den Proben unter hydratisierten Bedingungen kein Signal um 956 cm^{-1} zu erkennen. Die Linienprofilanalyse identifiziert lediglich um 920 cm^{-1} ein Signalwachstum innerhalb der Messreihe. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass es aufgrund einer Hydratisierung zu strukturellen Unterschieden zwischen den Proben kommt. Dieser Aspekt wird im Verlauf der Diskussion näher analysiert, da die Bande bei 956 cm^{-1} wertvolle Hinweise auf eine mögliche Hydroxylierung

der Oberflächenspezies geben kann.

3) Auf Basis der Linienprofilanalyse zeigen die berechneten Signal-Flächen für die Proben mit Beladungsdichten bis $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$ einen quasilinearen Flächenverlauf der Raman-Banden um $920, 1020, 1035$ und 1060 cm^{-1} . Diese Ergebnisse lassen auf einen linearen Anstieg der Oberflächenspezies schließen. Für die Probe mit einer Beladungsdichte von $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ ist kein signifikanter Anstieg der berechneten Flächen zu erkennen. Dieses Ergebnis erscheint unter dem Aspekt des Anstiegs der Beladungsdichte von $0,01$ auf $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ zunächst überraschend, könnte jedoch wie folgt erklärt werden: Bei der selektiven Resonanzverstärkung unterliegt möglicherweise die Oberflächenspezies der Proben unterhalb $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ aufgrund ihrer Koordinierung (Majoritätsspezies liegt möglicherweise in monomerer Form vor) einer höheren Resonanzverstärkung als die Oberflächenspezies der Proben bei $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ (Anzahl der oligomerisierten Spezies ist signifikant höher als die bei Beladungsdichten unterhalb von $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$). Dies könnte auf eine mögliche Oligomerisierung der Proben, beispielsweise im Zuge des Syntheseprozesses, bei $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ zurückzuführen sein. Für die Proben höherer Beladungsdichten steigen die berechneten Flächen der Banden erwartungsgemäß erneut an.

6.1.3 Zusammenfassung der Simulation

Die Simulation von Vibrationsspektren der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies wurde bereits auf Basis von DFT-Rechnungen^{[125] [28] [42] [132] [21] [142] [43]} sowie anhand einer Normalmodenanalyse^[29] an einem 8-Atom-Modell durchgeführt. Hierbei konnte unter anderem gezeigt werden, dass die Analyse und Interpretation der Vibrationsspektren weitaus komplexer ist, als die rein experimentell bestimmten Daten vermuten lassen. So konnten beispielsweise Islam et al.^[127] die Koexistenz einer dreifach verankerten isolierten Vanadiumoxid-Spezies auf einem amorphen SiO_2 -Träger und einer monomeren, hydroxylierten Vanadiumoxid-Spezies nachweisen. Weiterhin konnten Avdeev et al.^[143] die favorisierte Bildung einer dimeren Vanadiumoxid-Spezies gegenüber einer Di-oxo-Vanadiumoxid-Spezies belegen. Eine weitere wichtige Erkenntnis basierend auf DFT- und Normalmoden-Simulationen ist die Kopplung des Trägermaterials und der Oberflächenspezies, bei der nach Döbler et al.^[125] und Moisii et al.^[29] der SiO_2 -Träger Einfluss auf die Position der charakteristischen Normalmoden der Modelle haben kann. Die hier durchgeführten Simulationen auf Basis einer Normalmodenanalyse relevanter Modelle konnten zu neuen Erkenntnissen hinsichtlich der Schwingungsstruktur der Oberflächenspezies beitragen. Für die Simulation der Vanadiumoxidspezies wurden je zwei Modelle für die monomere und dimere Spezies entwickelt, die sich in der Adaptierung einer Hydroxyl-Gruppe unterscheiden. Auf Basis dieser Modelle können folgende Erkenntnisse hinsichtlich der Vibrationsstruktur der Oberflächenspezies gewonnen werden:

1) Die sukzessive Adaptierung der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies aller Modelle hat die Bedeutung eines komplexen Modells, bestehend aus SiO_2 -Träger und Oberflächenspezies, verdeutlicht. Anders als bei dem von Moisii et al.^[29] verwendeten 8-Atom-Modell, bei dem der SiO_2 -Träger lediglich durch terminale Siliziumatome repräsentiert wird, wurde der Träger hierbei durch ein kubisches SiO_2 -Molekül beschrieben. Aus den berechneten Positionen der Normalmoden in Abhängigkeit der bindenden Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ konnte zum einen gezeigt werden, dass sich die Position der Normalmoden mit stärker werdender Adaptierung zu höheren Energien verschiebt. Dieses Ergebnis ist vollkommen konsistent mit den von Döbler et al.^[125] erhaltenen Ergebnissen anhand von DFT-Berechnungen. Zum anderen konnte anhand einer Adaptierung der Vanadiumoxid-Spezies an einen Modellträger (POSS) nachgewiesen werden, dass die Simulation Normalmoden sowohl der Oberflächenspezies als auch des SiO_2 -Trägers besitzt. Diese Ergebnisse haben ebenfalls gezeigt, dass das von Moisii et al.^[29] verwendete 8-Atom-Modell die Natur der Oberflächenspezies aufgrund einer zu starken Reduzierung höchstwahrscheinlich nicht realitätsgetreu beschreiben kann.

2) Die Simulationen der monomeren und dimeren Modelle haben den Einfluss einer Hydroxylierung auf die Normalmoden der verwendeten Modelle verdeutlicht. Im Bereich der *interphase*-Moden ist eine deutliche Blauverschiebung der Bande um ca. 15 cm^{-1} als Folge einer Hydroxylierung zu erkennen. Diese Verschiebung kann in einer späteren Interpretation der Normalmoden, speziell für die der hydratisierten Proben, von großem Wert sein, weil die *interphase*-Mode für einen direkten Nachweis der Hydroxyl-Gruppen geeignet ist. Weiterhin kann die Hydroxyl-Gruppe ebenfalls wichtige Hinweise hinsichtlich einer Zuordnung der Normalmoden geben. Die Hydroxylierung der Oberflächenspezies führt in der Regel zum Bruch einer ankernden V-O-Si-Bindung und verändert somit indirekt die Schwingungseigenschaften. Auf Grund dessen kann sich der Charakter einer Schwingung im Zuge einer Hydroxylierung deutlich verändern und muss, abhängig von der Wahl des Modells, individuell analysiert werden.

3) Wie schon in Pkt. 1) und 2) erwähnt, ist die Anbindung der Oberflächenspezies an den SiO_2 -Träger ein kritischer Aspekt bei der Interpretation der Normalmoden für die simulierten Modelle. Die mit einer Hydroxylierung veränderte Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen kann den Charakter der Bindung deutlich beeinflussen. Hierbei spielt die Phasenverschiebung der schwingenden Sauerstoffatome innerhalb der V-O-Si-Bindung die entscheidende Rolle. Schwingen die ankernden Sauerstoffatome gleichphasig, kann von einer *in phase*-Schwingung, schwingen sie gegenphasig, so kann von einer *out of phase*-Schwingung ausgegangen werden. Aufgrund einer mechanisch-chemischen Kopplung der Atome über ihre Bindungen hat die *in phase*- bzw. *out of phase*-Schwingung beispielsweise auf den Charakter der terminalen Vanadylbindung signifikanten Einfluss. Die Beschreibung der Vanadyl-Streckschwingung ist daher weder für das Modell der

unhydroxylierten Spezies noch der hydroxylierten Spezies ohne die Berücksichtigung der ankernden V-O-Si-Bindungen möglich.

4) In der Vergangenheit wurden Vibrationsschwingungen über das Bild des harmonischen Oszillators eines zweiatomigen Moleküls unter der Annahme einer lokalisierten Schwingung beschrieben.^{[13] [63]} Auf Basis der hier durchgeführten Simulationen konnte gezeigt werden, dass das Modell eines zweiatomigen Oszillators eine zu starke Vereinfachung für Molekülvibrationen eines komplexen Systems darstellt. Molekülschwingungen können Anteile von nicht direkten beteiligten Bindungen besitzen, welche ihren Charakter unter Umständen signifikant beeinflussen. Auf Grund dessen muss für die Simulation der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies das Gesamtsystem, bestehend aus einem SiO₂-Träger und der Vanadiumoxid-Spezies, betrachtet werden, um eine präzise Analyse der Schwingungen durchführen zu können.

6.1.4 Kombination der experimentellen und theoretischen Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den spektroskopischen Untersuchungen mit denen der Simulationen zusammengeführt. Die Natur der Vanadiumoxid-Spezies wird auf Grundlage der daraus hervorgehenden Ergebnisse interpretiert. Im folgenden Kapitel wird anschließend ein Strukturvorschlag sowohl für die Vanadiumoxid-Spezies unter dehydratisierten als auch unter hydratisierten Bedingungen gemacht. In Abbildung ?? sind die Normalmoden für die Modelle der monomeren und dimeren Vanadiumoxid-Oberflächenspezies dargestellt.

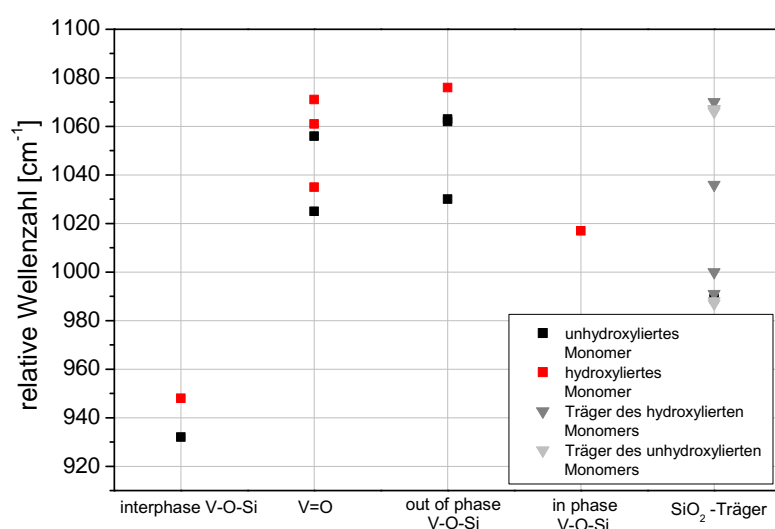


Abbildung 6.1.: Zuordnung der Normalmoden für die Modelle der monomeren Oberflächenspezies

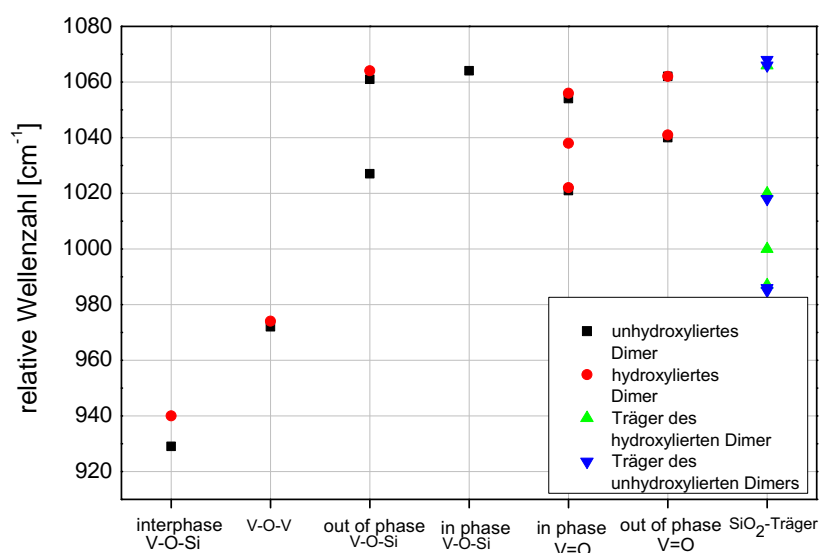


Abbildung 6.2.: Zuordnung der Normalmoden für die Modelle der dimeren Oberflächenspezies

Anhand der Diagramme ist deutlich zu erkennen, dass eine eindeutige Zuordnung der Normalmoden aufgrund der Vielzahl der Eigenwerte nicht möglich ist. Eine Reduzierung der Normalmoden auf physikalisch relevante Raman-Banden der Oberflächenspezies wird anhand einschlägiger Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen durchgeführt. Bei der Reduzierung der berechneten Normalmoden wird davon ausgegangen, dass keine A-Term-Resonanzverstärkung der V-O-Si-Bindungen stattfindet. Weiterhin wird angenommen, dass die in der Linienprofilanalyse berechneten Banden das Schwingungsspektrum der dispersen Vanadiumoxid-Proben ausreichend beschreiben. Weiterhin werden folgende Aspekte in Betracht gezogen:

- Es gibt keine Anzeichen für das exklusive Auftreten einer monomeren Vanadiumoxid-Spezies (UV-Vis).
- Die Linienprofilanalyse identifiziert Signale um 1020 und 1035 cm^{-1} (UV-Raman).
- Es sind eindeutige Raman-Banden bei 910 cm^{-1} (hydratisiert), 920 cm^{-1} (dehydratisiert) und 956 cm^{-1} (hydratisiert) zu erkennen (UV-Raman).
- Es sind Obertöne der Fundamentalschwingungen um 910/920, 956, 1020 und 1035 cm^{-1} zu erkennen (UV-Raman).
- Im dehydratisierten Zustand kann die Existenz von V-OH-Bindungen nachgewiesen werden (FT-IR).

Anhand der experimentellen Ergebnisse ist es nun möglich, die Anzahl der Normalmoden auf die experimentell nachweisbaren Banden für die monomeren und dimeren Vanadiumoxid-Modelle zu reduzieren.

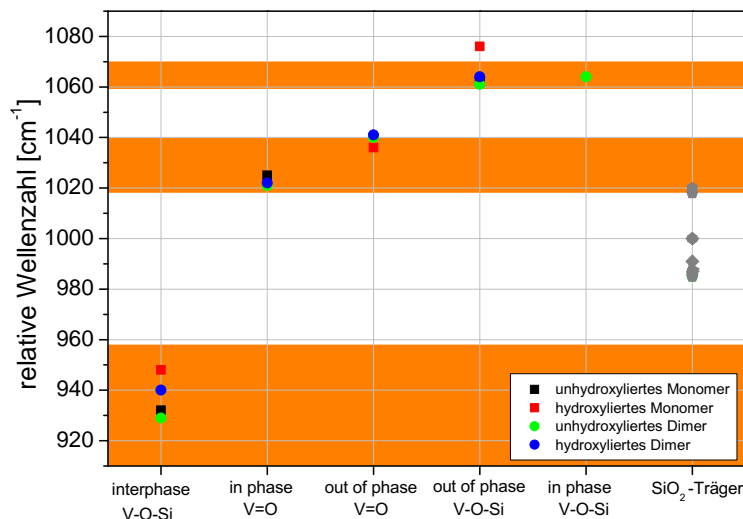


Abbildung 6.3.: Graphische Zusammenfassung der experimentellen Daten und der Simulationen der Modelle für die Vanadiumoxid-Oberflächenspezies. Orange unterlegte Bereiche stellen die Ergebnisse der Linienprofilanalyse der experimentellen Daten dar.

Für die reduzierte Darstellung wurden die Ergebnisse der Simulationen mit den Ergebnissen der experimentellen Daten kombiniert. In experimentellen Untersuchungen wurden die Vanadyl-Schwingungen im Bereich um $1020\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ verortet, wohingegen die V-O-Si-Schwingungen dem Bereich $910\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ und $1060\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet wurden. Diese Daten wurden mit den Eigenwerten der Simulation verglichen und nicht konsistente Eigenwerte aus der Darstellung gestrichen. Der Vergleich der reduzierten Darstellung aus Abbildung 6.4 mit denen der reinen Simulationen aus Abbildung 6.4 verdeutlicht den hohen Stellenwert einer kombinierten Analyse aus experimentellen Daten und Simulationen. Aus der reduzierten Darstellung können folgende wichtige Informationen bzgl. der Natur der Oberflächenspezies extrahiert werden:

1) Die *interphase*-V-O-Si-Bande kann im Bereich $910\text{--}956\text{ cm}^{-1}$ angesiedelt werden. Diese Bande verdeutlicht die starke Interaktion zwischen SiO₂-Träger und der Vanadiumoxid-Spezies. Hierbei konnten die Simulationen zeigen, dass der SiO₂-Träger maßgeblich für den Charakter dieser Schwingung verantwortlich ist. Die an dieser Schwingung beteiligte Kraftkonstante ist hauptsächlich die des SiO₂-Trägers ($f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$), von dem ein Impulstransfer über die ankernden V-O-Si-Bindungen an die terminale Vanadyl-Schwingung stattfindet. Im Vergleich der simulierten Modelle kann eine Blauverschiebung der hydroxylierten Modelle gegenüber den unhydroxylierten Modellen erkannt werden (un-

hydroxyliertes Monomer bei 932 cm^{-1} ← hydroxyliertes Monomer bei 948 cm^{-1} , unhydroxyliertes Dimer bei 929 cm^{-1} ← hydroxyliertes Monomer bei 940 cm^{-1}). Die Ursache für die energetische Verschiebung der *interphase*-V-O-Si-Bindung liegt zum einen in der veränderten reduzierten Masse des Feder-Masse-Systems, zum anderen darin, dass die Adaptierung der Vanadiumoxid-Spezies der hydroxylierten Modelle an den SiO_2 -Träger durch die reduzierte Anzahl an ankernden V-O-Si-Bindungen deutlich geringer ist. Die *interphase*-V-O-Si-Schwingung weist jedoch keine unterschiedlichen Trends für die monomere und dimere Vanadiumoxid-Spezies auf. Eine diskrete Zuordnung der *interphase*-V-O-Si-Schwingungen hinsichtlich einer Oligomerisierung ist daher nicht möglich.

2) Der Bereich $1015\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ kann deutlich den Schwingungen der terminalen Vanadylbindung zugeordnet werden. Hierbei haben bereits die Linienprofilanalysen der experimentellen Daten eine energetische Aufspaltung der Banden um 1035 cm^{-1} bewiesen. Dieses Ergebnis wird durch die Simulationen der Modelle bestätigt. Alle Modelle weisen im Bereich um 1020 cm^{-1} sowie im Bereich um 1035 cm^{-1} Eigenwerte auf, die der terminalen Vanadylbindung zugeordnet werden können. Dabei zeigt die detaillierte Untersuchung der Eigenwerte eine Systematik bzgl. der Phasenverschiebung der Vanadylbindungen. Es kann für die dimeren Modelle zum einen zu einer Phasenverschiebung zwischen den Vanadylbindungen der Monomere kommen, zum anderen können für alle Modelle Phasenverschiebungen der ankernden V-O-Si-Bindungen berechnet werden. Hierbei ist eine deutliche Systematik hinsichtlich der Positionen der Vanadyl-Schwingungen zu erkennen. Normalmoden, bei denen die ankernden V-O-Si-Bindungen bzw. die terminalen V=O-Bindungen gleichphasig schwingen, weisen Eigenwerte im Bereich $1020\text{--}1025\text{ cm}^{-1}$ auf, wohingegen bei einer Phasenverschiebung der ankernden V-O-Si-Bindungen bzw. der terminalen Vanadyl-Schwingungen die Eigenwerte im Bereich um 1035 cm^{-1} liegen. Es ist jedoch keine eindeutige Unterscheidung zwischen der monomeren und dimeren Spezies anhand der spektralen Position der Normalmoden möglich.

3) Der Bereich um 1065 cm^{-1} kann eindeutig den V-O-Si-Schwingungen der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies zugeordnet werden. Aufgrund fehlender Obertonschwingungen in den experimentellen Daten konnte bereits geschlossen werden, dass es sich hierbei nicht um totalsymmetrische Schwingungen der Oberflächenspezies handeln kann. Es liegt daher nahe, dass diese Schwingungen auf die V-O-Si-Schwingung der ankernden Bindungen zurückzuführen sind. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Normalmodenanalyse hat diese Annahme bestätigt. Für alle Modelle wurden Normalmoden im Bereich $1060\text{--}1076\text{ cm}^{-1}$ berechnet, deren Ursprung einer V-O-Si-Bewegung zugeordnet werden kann. Hierbei legt die Analyse der Simulationen eine Systematik innerhalb dieser Schwingungen offen: Es können Normalmoden unterschieden werden, bei denen die ankernden V-O-Si-Bindungen gleichphasig bzw. gegenphasig schwingen. Diese

energetische Aufspaltung wurde bereits bezüglich der in Pkt. 2) beschriebenen Vanadyl-Schwingungen erläutert. Anders als bei den Vanadyl-Schwingungen ist die energetische Aufspaltung der *in phase*- bzw. *out of phase*-V-O-Si-Schwingungen jedoch schwächer ausgeprägt und kann daher nicht mit vollständiger Sicherheit aufgelöst werden.

Zusammenfassend kann für die in dieser Arbeit kombinierte Methode aus Simulation und Experiment die Schwingungsstruktur der Oberflächenspezies detailliert untersucht werden. Die Natur der Molekülschwingungen ist deutlich komplexer als bisher angenommen, da insbesondere die Kopplung zwischen SiO₂-Träger und Oberflächenspezies die Interpretation der Raman-Banden stark beeinflusst. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im Falle der *interphase*-V-O-Si-Normalmode eine eindeutige Unterscheidung zwischen hydroxylierter und unhydroxylierter Oberflächenspezies anhand der spektralen Position der *interphase*-V-O-Si-Schwingung möglich ist. Jedoch ist nach den hier durchgeführten Untersuchungen eine Unterscheidung zwischen Monomeren und Dimeren auf dieser Basis nicht zweifelsfrei möglich. Die Untersuchungen haben jedoch Hinweise auf eine Koexistenz einer monomeren und oligomerisierten Oberflächenspezies gegeben, die dem traditionellen Bild einer ausschließlich monomeren Oberflächenspezies unter hochdispersen Bedingungen widerspricht.

6.1.5 Strukturmodelle der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies

Im folgenden Abschnitt werden Strukturmodelle der dispersen Vanadiumoxid-Oberflächenspezies sowohl unter hydratisierten als auch unter dehydratisierten Bedingungen auf Basis der experimentellen Untersuchungen und Simulationen entwickelt und diskutiert.

6.1.5.1 Strukturmodelle der hydratisierten Vanadiumoxid-Spezies

Die Struktur der Vanadiumoxid-Spezies unter hydratisierten Bedingungen ist bisher weitaus weniger detailliert erforscht worden als die Struktur der dehydratisierten Spezies. Die hier beschriebene kombinierte Untersuchung mittels Spektroskopie und Simulation relevanter Oberflächenmodelle konnte neue Erkenntnisse für SiO₂-getragenes Vanadiumoxid erbringen.

Struktur der Vanadiumoxid-Spezies mit einer Vanadium-Beladungsdichte von $\leq 0,005 \text{ Vnm}^{-2}$

Die Linienprofilanalysen der UV-Raman-Untersuchungen haben für die Proben mit Beladungsdichten unterhalb von $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ ein Bandenwachstum im Bereich um 910/920 sowie 956 cm^{-1} nachweisen können. Im Bereich der Obertonschwingungen konnten

ebenfalls deutliche Signale bei 1820–1840 und 1890 cm⁻¹ nachgewiesen werden, die eine A-Term-Resonanzverstärkung von totalsymmetrischen Schwingungen kennzeichnen. In der Literatur wurde der Bereich um 910–930 cm⁻¹ häufig einer *in phase*- bzw. *interphase*-V-O-Si-Schwingung der Oberflächenspezies zugeordnet.^{[63] [104] [89]} Die Ergebnisse der Modelle der hydroxylierten und unhydroxylierten Spezies haben Hinweise zum Charakter dieser Schwingungen erbringen können. Die Normalmoden um 910–950 cm⁻¹ können eindeutig einer *interphase*-V-O-Si-Schwingung zugeordnet werden, bei der die Kraftkonstanten der Si-O-Bindungen des Trägers maßgeblich für die Auslenkung der inneren Koordinaten verantwortlich sind. Weiterhin konnte ebenfalls eindeutig eine Blauverschiebung der Raman-Bande von 910/920 nach 950 cm⁻¹ nachgewiesen werden, die als Folge der Anbindung einer Hydroxyl-Gruppe identifiziert auftritt. Die Anbindung der Hydroxyl-Gruppe auf Kosten einer ankernden V-O-Si-Bindung verändert das Schwingungsverhalten der Oberflächenspezies signifikant. Aus dem Vergleich dieser Erkenntnis mit den experimentellen Daten ist zu schlussfolgern, dass die Banden der dispersen Proben einer zweifach verankerten Oberflächenspezies (956 cm⁻¹) und einer dreifach verankerten Oberflächenspezies (920/930 cm⁻¹) zugeordnet werden können. Über das Intensitätsverhältnis der berechneten Signale kann eine Abschätzung der Verteilung der zweifach und dreifach verankerten Spezies erfolgen. Aus der Linienprofilanalyse der betrachteten Proben ergeben sich beladungsunabhängige Intensitätsverhältnisse zwischen $0,4 \leq I_{910/920}/I_{956} \leq 0,7$.

Weiterhin weisen die Proben mit einer Beladungsdichte unterhalb 0,005 Vnm⁻² weder im Bereich der Fundamentalschwingungen noch im Bereich der Obertonschwingungen Anzeichen einer Vanadyl-Steckschwingung auf. Dieses Ergebnis kann zum einen auf das Fehlen der terminalen Vanadylbindung in einer hochdisperse Vanadiumoxid-Spezies, zum anderen auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die Dichte der Vanadylbindungen trotz einer Resonanzverstärkung unterhalb der Detektionsgrenze des UV-Raman-Experiments liegt. Es kann daher nicht eindeutig das Fehlen bzw. die Anwesenheit von terminalen Vanadylbindungen nachgewiesen werden.

Aufgrund der sehr geringen Beladungsdichte stehen neben der UV-Raman-Spektroskopie derzeit keine weiteren Methoden zur Verfügung, welche zur Charakterisierung der Oberflächenspezies dienen können. Es ist zu vermuten, dass die Majoritätsspezies in monomerer Form vorliegt, dennoch kann eine kurzketige Oligomerisierung nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

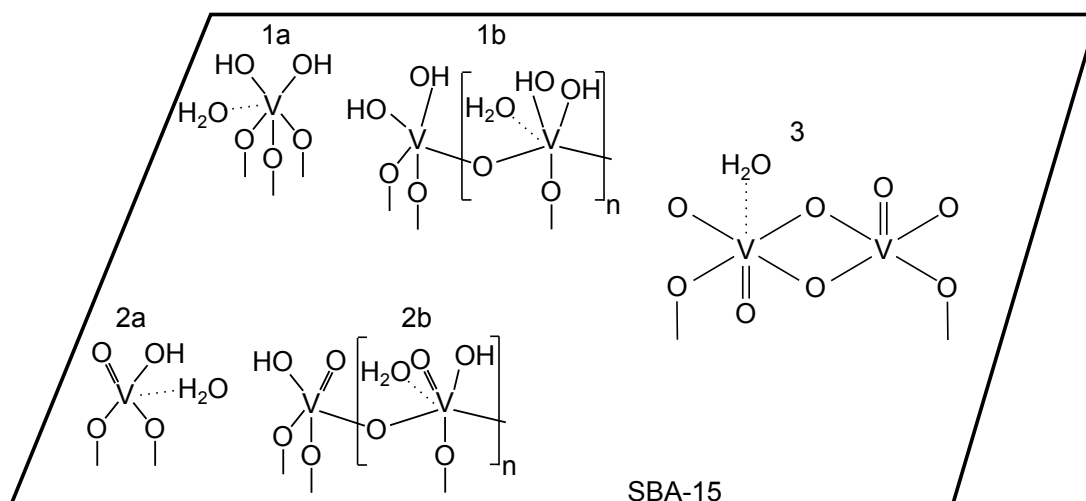


Abbildung 6.4.: Vorgeschlagene Struktur der dispersen Vanadiumoxid-Oberflächenspezies unter hydratisierten Bedingungen

Die in dieser Arbeit diskutierten Strukturvorschläge der dispersen Vanadiumoxid-Spezies basieren auf der Annahme dass sich das zentrale Vanadiumatom ausschließlich im Oxidationszustand 5^+ befindet. Auf Basis der hier vorgestellten Ergebnisse können für die Spezies unter hydratisierten Bedingungen prinzipiell Strukturen **1a**, **1b** sowie **2a**, **2b** aus Abbildung 6.4 angenommen werden. Die Strukturen **1a** sowie **1b** repräsentieren hierbei mögliche Spezies, die keine terminale Vanadylbindung aufweisen, wohingegen Spezies **2a** und **2b** eine mögliche Vanadylbindung berücksichtigen. Unter dem Aspekt der Adaptierung der Vanadiumoxid-Spezies an den SiO_2 -Träger weist nur Struktur **1a** eine dreifache Adaptierung auf, wohingegen alle anderen Spezies eine zweifache Adaptierung der Teilmonomere/des Monomers aufweisen.

Struktur der Vanadiumoxid-Spezies mit einer Vanadium-Beladungsdichte von $\geq 0,005 \text{ Vnm}^{-2}$

Die UV-Vis-Ergebnisse der Vanadiumoxid-Proben unter hydratisierten Bedingungen legen neben einer tetraedrisch koordinierten Oberflächenspezies auch das Vorliegen einer Metavanadat-Spezies der Form $(\text{VO}_3)_n$ nahe, die nach Marumo et al. [62] und Hess et al. [144] einer oligomerisierten Oberflächenspezies zugeordnet werden, bei der es durch die Anlagerung von Wasser zu einer pseudo-oktaedrischen Ausrichtung der Vanadiumoxid-Struktur kommt. Obwohl das in der Literatur vorherrschende Bild der Oberflächenspezies von einer monomeren Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen [53] [11] für disperses Vanadiumoxid ausgeht, kann es unter hydratisierten Bedingungen aufgrund des angelagerten Wassers zu einer erhöhten Beweglichkeit der Oberflächenspezies kommen und eine Oligomerisierung der Vanadiumoxid-Zentren kann ermöglicht werden, wie sie im UV-Vis-Spektrum deutlich zu erkennen ist.

Die UV-Raman-Ergebnisse der Vanadiumoxid-Proben weisen ein deutliches Signalwachstum im Bereich 950 cm^{-1} bis zu einer Beladungsdichte von $0,05\text{ Vnm}^{-2}$ auf, welches dann mit steigender Beladung wieder abfällt. Wie bereits bei der Ergebnisdiskussion der Simulationen angedeutet, repräsentiert die Bande um 950 cm^{-1} die *interphase*-V-O-Si-Schwingung einer hydroxylierten Oberflächenspezies. Bis zu einer Beladungsdichte von $0,05\text{ Vnm}^{-2}$ könnte es daher zu einer signifikanten Zunahme dieser Spezies kommen (hierfür ist die zweifache Adaptierung der Vanadiumoxid-Spezies an den SiO_2 -Träger ausschlaggebend), wobei mit weiter ansteigender Konzentration diese Spezies wieder abnimmt. Dieses Verhalten ist konsistent mit der Annahme, dass es mit steigender Beladungsdichte zu einer Oligomerisierung der Oberflächenspezies kommt, bei der die ankernden Bindungen zu Gunsten von V-O-V-Bindungen gebildet werden. Somit könnte es möglicherweise zu einer Signalabnahme der Bande um 950 cm^{-1} bei Beladungsdichten um $0,1\text{--}0,7\text{ Vnm}^{-2}$ kommen.

Weiterhin kann mit steigender Beladungsdichte eine deutliche Signalzunahme im Bereich um 1020 und 1035 cm^{-1} nachgewiesen werden, die aufgrund der A-Term-Resonanzverstärkung im Bereich um 2050 cm^{-1} einer totalsymmetrischen Schwingung zugeordnet werden muss. In der Literatur wurde die Bande um 1035 cm^{-1} unter hydratisierten Bedingungen der terminalen Vanadyl-Streckschwingung zugeordnet^[63], jedoch konnte bisher keine energetische Aufspaltung dieser Bande unter hydratisierten Bedingungen nachgewiesen werden. Dennoch weist die Linienprofilanalyse der untersuchten Proben deutliche Indizien für das Auftreten zweier Banden im Bereich um 1020 und 1035 cm^{-1} auf. Der Vergleich mit den Simulationen der hydroxylierten Modelle belegt dieses Ergebnis und weist der Bande um 1020 cm^{-1} eine Vanadyl-Schwingung zu, bei der die ankernden V-O-Si-Bindungen gleichphasig schwingen, wohingegen bei der Bande um 1035 cm^{-1} eine gegenphasige Schwingung der V-O-Si-Bindungen vorliegt. Dzwigai et al.^[90] haben anhand von Photolumineszenz-Messungen an verschiedenen Vanadiumoxid-Proben ebenfalls eine energetische Aufspaltung der Vanadyl-Schwingung nachweisen können. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Schwingung bei 1036 cm^{-1} einer Spezies zugeordnet werden kann, die eine höhere Symmetrie besitzt als die Spezies, deren Vanadyl-Streckschwingung bei 1018 cm^{-1} liegt.

Das Auftreten von Signalen bei 1020 und 1035 cm^{-1} identifiziert für die Proben sowohl *in phase*- als auch *out of phase*-V=O-Schwingungen, die als Folge verschiedenartig adaptierter Oberflächenspezies auftreten. Während Chlostra et al.^[12] und Wu et al.^[13] in der Existenz einer zweiten Bande ein direktes Indiz für das Auftreten unterschiedlicher Oberflächenspezies sahen, kann auf Basis der hier durchgeführten Untersuchungen diese Annahme präzisiert werden. Hierbei ist das Auftreten der Bande bei 1020 cm^{-1} nicht zwingend ein Anzeichen für eine Vanadiumoxid-Spezies, sondern repräsentiert lediglich die energetische Aufspaltung in *in phase*- und *out of phase*-V=O-Schwingungen. Unter

Berücksichtigung sowohl der spektroskopischen Daten als auch theoretischen Rechnungen kann für die Vanadiumoxid-Spezies bei Beladungen oberhalb von $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ die Koexistenz tetraedrisch koordinierter Spezies (hierbei kann es sich sowohl um Monomere als auch Dimere handeln, vgl. Abbildung 6.4: Struktur **1a**, **1b**, **2a**, **2b**) und pseudo-oktaedrisch koordinierter Spezies (vgl. Abbildung 6.4: Struktur **3**) ausgegangen werden. Eine weitere Unterscheidung dieser Spezies ist jedoch nicht eindeutig zu treffen.

6.1.5.2 Strukturmodelle der dehydratisierten Vanadiumoxid-Spezies

In diesem Abschnitt wird auf Basis der experimentellen und theoretischen Untersuchungen ein Strukturvorschlag der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen entwickelt. Das in der Literatur häufig angenommene Modell des dreifach verankerten Monomers^{[86] [139] [89] [64] [131] [145]} stellt nur eine von vielen möglichen Oberflächenstrukturen für die Vanadiumoxid-Spezies dar.

Die UV-Vis-Spektren der Vanadiumoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen haben die Existenz von sowohl tetraedrisch koordinierten Spezies der Form VO_4 als auch einer Metavanadat-Spezies der Form $(\text{VO}_3)_n$ bei Beladungsdichten unterhalb von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ festgestellt. Dieses Ergebnis widerlegt die Annahme einer ausschließlich tetraedrisch koordinierten Spezies unter dispersen Bedingungen.^{[104] [130]} Hardcastle et al.^[124] haben anhand der Bestimmung der Bandkantenenergie E_g an Referenzmaterialien zeigen können, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen der Bandkantenenergie und der Anzahl der V-O-V-Bindungen gibt, der eine Abschätzung einer Oligomerisierung der Oberflächenspezies ermöglicht. Ein Vergleich der experimentellen Messwerte, bei denen die Bandkantenenergien im Bereich $2,9 \text{ eV} \leq E_g \leq 3,3 \text{ eV}$ liegen, mit dem von Hardcastle et al.^[124] entwickelten linearen Zusammenhang lässt ebenfalls auf eine Oligomerisierung der untersuchten Proben schließen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass ausschließlich die energetisch niedrigste Bandkante der Oberflächenspezies in die Betrachtung einbezogen wird.

Mittels FT-IR-Untersuchungen der SiO_2 -getragenen Vanadiumoxid-Spezies mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ konnte unter dehydratisierten Bedingungen eine Bande bei 3660 cm^{-1} nachgewiesen werden, die in der Literatur^{[66] [82] [81] [80] [79]} der V-OH-Bindung einer hydratisierten Oberflächenspezies zugewiesen wurde. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen eindeutig die Existenz dieser Bande, selbst unter dehydratisierten Bedingungen. Daher muss in der untersuchten Probe auf Basis der UV-Vis- und FT-IR-Untersuchungen sowohl von Monomeren als auch von Oligomeren ausgegangen werden, die zumindest teilweise V-OH-Bindungen aufweisen. Eine mögliche Hydroxylierung und Oligomerisierung der Oberflächenspezies ist in Abbildung 6.5 als Struktur **IIa** und **IIb** dargestellt.

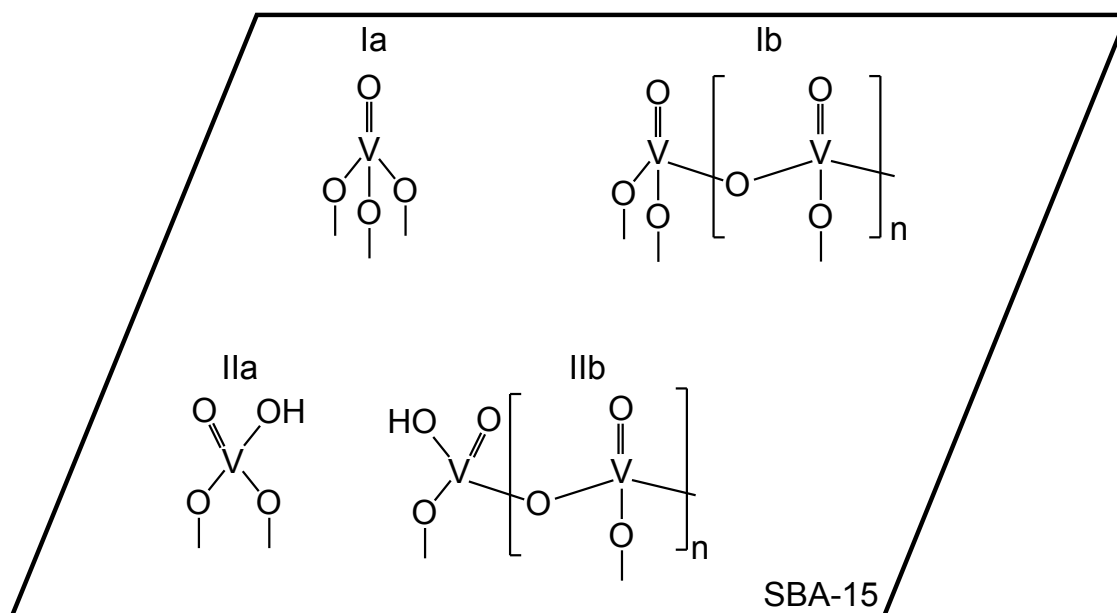


Abbildung 6.5.: Schematische Darstellung der dispersen Vanadiumoxid-Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen

Die UV-Raman-Messungen zeigen für alle Proben im dehydratisierten Zustand die charakteristischen Banden der Vanadyl-Schwingung, bei der eine energetische Aufspaltung um 1020 und 1035 cm^{-1} auf Basis einer Linienprofilanalyse nachgewiesen werden kann. Bereits Gao et al.^[104] haben die Bande bei 1020 cm^{-1} unter hydratisierten Bedingungen identifiziert und der Vanadyl-Streckschwingung einer hydratisierten Vanadiumoxid-Spezies zugeordnet. Im Gegensatz dazu wurde eine Bande bei 1016 cm^{-1} nach Giakomelou et al.^[146] einer Vanadyl-Schwingung einer Polyvanadat-Spezies zugeordnet. Beide Interpretationen können von den hier durchgeführten Experimenten nicht unterstützt werden. Beide Banden weisen im Bereich $2040\text{--}2070/2075\text{ cm}^{-1}$ deutliche Obertöne auf, die diese Signale den totalsymmetrischen Schwingungen zuordnen. Wie bereits für die Oberflächenspezies unter hydratisierten Bedingungen erörtert, handelt es sich hierbei um eine Aufspaltung der Banden auf Grund einer Vanadyl-Schwingung, bei der die ankernden V-O-Si-Bindungen gleichphasig (1020 cm^{-1}) bzw. gegenphasig (1035 cm^{-1}) schwingen. Diese Interpretation wird durch die Simulation der Modelle als auch durch DFT-Studien^{[147] [127] [143]} an vergleichbaren Modellen unterstützt. Wie die Normalmodenanalyse der Modelle gezeigt hat, tritt bei einer isolierten, unhydroxylierten Vanadiumoxidspezies keine energetische Aufspaltung auf, sondern nur bei Modellen, die höchstens mit zwei ankernden V-O-Si-Bindungen pro Monomer an den SiO_2 -Träger gebunden sind (Dies gilt sowohl für die monomeren als auch dimeren Modelle). Aus den Ergebnissen der Simulation und den experimentellen UV-Raman-Daten kann daher geschlossen werden, dass in keiner der untersuchten Proben ausschließlich eine isolierte, monomere Vanadiumoxid-Spezies vorliegt. Anders als bei den Proben unter

hydratisierten Bedingungen ergab sich aus der Linienprofilanalyse kein Signal im Bereich $955\text{--}960\text{ cm}^{-1}$, welches den hydratisierten Proben einer *interphase*-V-O-Si-Schwingung zugeordnet werden konnte. Im Vergleich mit den simulierten Modellen ist das Signal bei 930 cm^{-1} konsistent mit einer Bande der unhydroxylierten monomeren Spezies oder der unhydroxylierten dimeren Spezies, so wie sie in Abbildung 6.5 als Struktur **IIa** und **IIb** dargestellt ist. Eine eindeutige Unterscheidung ist hierbei nicht möglich. Die FT-IR-Untersuchungen der dehydratisierten Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7\text{ Vnm}^{-2}$ hat eindeutig die Existenz von V-OH-Bindungen nachgewiesen, wohingegen die UV-Raman-Messungen aufgrund des Fehlens der Bande bei 956 cm^{-1} sowie der korrespondierenden Obertonschwingung bei 1890 cm^{-1} keinen eindeutigen Beweis einer hydroxylierten Vanadiumoxid-Spezies gaben. Mögliche Gründe hierfür könnten die veränderten Resonanzbedingungen der dehydratisierten Proben im Vergleich zu den hydratisierten Proben sein, bei denen die Signale um 1035 cm^{-1} stärker resonanzverstärkt werden als die Schwingungen bei 955 cm^{-1} .

Die in dieser Arbeit durchgeführten Analysen weisen deutliche Indizien dafür auf, dass es sich bei der dispersen Vanadiumoxid-Oberflächenspezies nicht, wie häufig angenommen wurde, ausschließlich um eine isolierte, dreifach verankerte Spezies handelt, sondern bereits bei sehr geringen Beladungsdichten eine Oligomerisierung stattfinden kann, bei der sowohl unhydroxylierte als auch hydroxylierte Spezies auftreten können. Basierend auf der kombinierten Untersuchung konnte gezeigt werden, dass eine eindeutige Unterscheidung zwischen monomeren und dimeren Strukturen nicht ohne Weiteres möglich ist. Für die Vanadiumoxid-Spezies unter dehydratisierten Bedingungen können daher unabhängig von der Beladung prinzipiell alle in Abbildung 6.5 dargestellten Strukturen angenommen werden.

6.2 Struktur der dispersen Titanoxid-Spezies

Sowohl als getragener Katalysator als auch als Volumenkatalysator wird Titanoxid unter anderem bei der Photokatalyse verwendet. In der Forschung haben die spektroskopische Untersuchung,^{[16] [17] [18] [19] [20]} aber auch die computergestützte Simulation^{[21] [22] [23]} der Titanoxids-Spezies zum Verständnis hinsichtlich der Struktur und der katalytischen Wirkung beigetragen. Den bisherigen Ergebnissen nach erhält das Titanoxid, anders als das Vanadiumoxid, seine katalytischen Eigenschaften erst mit der Anbindung einer Peroxid-Gruppe an das Titan-Zentrum.^{[23] [15] [25]} Daher ist die Bestimmung der Struktur unter den in dieser Arbeit beschriebenen Bedingungen (Beladungsdichte von $0,0001\text{--}0,7\text{ Tnm}^{-2}$, (de-)hydratisierte Bedingungen) von hohem Interesse, da beispielsweise bei dual getragenen Vanadiumoxid-Titanoxid-Systemen die Präsenz von Titanoxid die Dispersion des Vanadiumoxids signifikant beeinflusst und somit indirekt Einfluss auf

dessen katalytische Eigenschaften nimmt.^[148] In der vorliegenden Studie wurde erstmals ein kombinierter Ansatz aus spektroskopischen *in situ*-Methoden (UV-Raman, UV-Vis, FT-IR) und einer Normalmodenanalyse verwendet, mit dem neue Erkenntnisse über die Struktur der dispersen Titanoxid-Spezies extrahiert werden konnten.

6.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie gibt Hinweise zur Untersuchung der Koordination des Ti^{4+} -Zentrums. Wie die Ergebnisse zeigen, kann anhand der *Charge Transfer*-Übergänge von Titan \rightarrow Sauerstoff zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Oberflächenstrukturen unterschieden werden. Des Weiteren kann eine Rot-Verschiebung der Absorptionsbanden Hinweise auf Oligomerisierung der Oberflächenspezies geben. Für die SiO_2 -getragenen Titanoxid-Proben könnten folgende Schlüsse bzgl. der Koordinierung der Oberflächenspezies gezogen werden:

- 1) Eine Hydratisierung der Titanoxid-Spezies hat weitaus geringeren Einfluss auf die Struktur der Oberflächenspezies als eine Hydratisierung von Vanadiumoxid. Für die untersuchten Proben konnten Absorptionsbanden bei 220 und 275 nm nachgewiesen werden. Die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden ändern sich bis zu einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Tinm}^{-1}$ nur insignifikant. Lediglich für die Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Tinm}^{-1}$ kann eine relative Zunahme der Absorptionsbande bei 275 nm nachgewiesen werden, die mit der Zunahme einer oktaedrisch koordinierten Titanoxid-Spezies assoziiert werden kann.^[105]
- 2) Die Proben mit einer Titanoxid-Beladungsdichte von $0,001\text{--}0,7 \text{ Tinm}^{-2}$ weisen deutliche Absorptionsbanden bei 220/238 und 275 nm auf, bei denen die Bande bei 220 nm mit steigender Beladungsdichte eine Rotverschiebung bis 238 nm aufweist. Durch den Vergleich mit Banden von Referenzmaterialien für tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Titanoxid-Spezies kann die Absorptionsbande bei 220 nm einer tetraedrischen Spezies, die Bande bei 275 nm einer oktaedrischen Spezies zugeordnet werden.^{[107] [105] [95] [20]} Als oktaedrische Spezies kann entweder eine oligomerisierte Titanoxidspezies oder aber eine Struktur mit mehreren Ti-OH-Bindungen der Form $\text{Ti}(\text{OH})_x \text{O}_{6-x}$ ^[20] vorliegen. Die für die Proben mit einer Beladungsdichte von $0,1$ und $0,7 \text{ Tinm}^{-2}$ erkennbare Rotverschiebung der Absorptionsbande bei $220 \text{ nm} \rightarrow 238 \text{ nm}$ ist nach Gao et al.^[68] ein Indiz für eine Oligomerisierung der Oberflächenspezies, bei der die tetraedrische Koordination erhalten bleibt.
- 3) Die Berechnung der Bandkantenenergie kann nach Ross-Medgaarden et al.^[106] ebenfalls Indizien für eine Oligomerisierung der Oberflächenspezies geben. Hierbei wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Ti-O-Ti-Bindungen und der Bandkantenenergie festgestellt. Für die untersuchten Proben konnte eine beladungsabhängige

Tendenz der Bandkantenenergien mit einer Zunahme von 3,3 eV ($0,7 \text{ Tinm}^{-2}$) bis zu 4,9 eV ($0,0001 \text{ Tinm}^{-2}$) nachgewiesen werden. Durch Vergleich mit Daten aus der Literatur^{[110] [109] [111]} wurde für die oligomerisierte Titanoxid-Spezies die Bandkantenenergie um 3,5 eV zugeordnet. Für die tetraedrisch koordinierten Spezies hingegen liegen die Werte für die Bandkantenenergie bei $\geq 4 \text{ eV}$. Hieraus lässt sich für die hier untersuchten Proben eine Oligomerisierung mit ansteigender Beladung erkennen. Es ist allerdings anzumerken, dass bei der Bestimmung der Bandkantenenergie lediglich die energetisch niedrigste Absorptionskante berücksichtigt wird und hierbei nicht von der Möglichkeit einer Koexistenz von verschiedenen Oberflächenspezies ausgegangen wird.

6.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektroskopie dient bei der Untersuchung der dispersen Titanoxid-Spezies zum Nachweis von Hydroxyl-Gruppen der Titanoxid-Oberflächenspezies. Vielfach wurde der Nachweis der Anbindung der Oberflächenspezies an den SiO_2 -Träger über die Hydroxyl-Gruppen des Trägers erbracht. Diese Interpretation^{[115] [121] [112] [116] [118]} basiert auf Daten, nach denen mit ansteigender Titanoxid-Beladungsdichte das Signal der Si-OH-Gruppen abnimmt. In diesen Studien konnten allerdings keine direkten Hinweise für die Existenz von Ti-OH-Gruppen gefunden und somit auch keine Aussagen über die genaue Struktur der Oberflächenspezies gemacht werden. Unter der Annahme, dass die Titanoxid-Spezies in einer Form $\text{Ti(OH)}_x\text{O}_{4-x}$ auf der Oberfläche des Trägers koordiniert ist, sollten allerdings IR-aktive Ti-OH-Banden detektierbar sein. Die FT-IR-Messungen der Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen haben ein schwaches Signal bei 3658 cm^{-1} und 945 cm^{-1} identifiziert. Das Signal bei 945 cm^{-1} deutet auf die Existenz von Ti-O-Si-Bindungen^{[118] [111]} hin, wohingegen das Signal bei 3658 cm^{-1} ein möglicher Nachweis für die Existenz von Ti-OH-Bindungen ist. Dieses Ergebnis kann allerdings aufgrund des Mangels an Vergleichsdaten in der Literatur bisher nicht bestätigt werden.

6.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der UV-Raman-Spektroskopie

Die UV-Raman-Spektroskopie ist aufgrund der selektiven Resonanzverstärkung eine bedeutende Methode zur Charakterisierung der Titanoxid-Spezies sowohl als Oberflächenspezies^[26] als auch als Volumenspezies.^{[20] [95]} Durch die gezielte Resonanzverstärkung charakteristischer Schwingungen konnten so in der Vergangenheit neue Erkenntnisse für die untersuchten Systeme extrahiert werden. Die hier durchgeführten Messungen an den hochdispersen Titanoxid-Oberflächensystemen mit Beladungsdichten von $0,001$ – $0,7 \text{ Tinm}^{-2}$ konnten zu neuen Erkenntnissen zur Natur der Oberflächenspezies führen. Die

wichtigsten Aspekte werden im Folgenden zusammengefasst:

1) Bereits ab einer Beladungsdichte von $0,0001 \text{ Tinm}^{-2}$ ist eine Raman-Bande bei 1085 cm^{-1} zu erkennen, deren Intensität mit steigender Beladungsdichte ebenfalls ansteigt. In der Literatur wurde diese Bande einer *out of phase*-Schwingung der ankernden Ti-O-Si-Bindungen einer Titanoxid-Oberflächenspezies zugeordnet^{[20] [26]}, ohne dass in diesen Studien auf eine mögliche Oligomerisierung der Oberflächenspezies eingegangen wird. Ricchiardi et al.^[30] haben anhand von DFT-Untersuchungen an einem Titansilicat der Form $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_4$ neben der unsymmetrischen Ti-O-Si-Schwingung eine symmetrische Schwingung des Titantetraeders (TiO_4) nachweisen können. Auf Basis dieser Untersuchungen fallen beide Schwingungen in den Bereich $1090\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$ und können daher lediglich nur bedingt voneinander unterschieden werden.

2) Bereits bei Beladungsdichten um $0,005 \text{ Tinm}^{-2}$ kann ein deutlicher Signalanstieg im Bereich um 1150 cm^{-1} identifiziert werden. Dieser Bereich ist charakteristisch für die asymmetrische transversal-optische/longitudinal-optische Schwingung des SiO_2 -Trägers. In UV-Raman-Studien^[20] an Titansilicaten, in denen das Titanatom in das Volumen des Trägers eingebunden wurde, wurde die charakteristische *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung bei 1125 cm^{-1} identifiziert. Im Falle der Titanoxid-Oberflächenspezies liegt diese Bande im Bereich um 1085 cm^{-1} . Die Rotverschiebung dieser Bande kann mit Hilfe von mechanischen Spannungen der Titanoxid-Oberflächenspezies erklärt werden, verglichen zu einer Spezies bei der das Titanoxid in das Siliziumdioxid-Trägermaterial eingebaut ist. Der in dieser Untersuchung beobachtete Signalanstieg um 1150 cm^{-1} könnte daher möglicherweise die Folge einer Einlagerung der Titanspezies in den SiO_2 -Träger sein.

3) Neben der charakteristischen Schwingung bei 1085 cm^{-1} identifiziert die Linienprofilanalyse der untersuchten Proben ein deutliches Signal bei $1040\text{--}1060 \text{ cm}^{-1}$, welches in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde. Aus den Daten der spektroskopischen Untersuchungen kann die Natur dieser Schwingung nur bedingt zugeordnet werden. Es könnte sich hierbei entweder um eine *interphase*-Mode zwischen Oberflächenspezies und SiO_2 -Träger oder aber um die Ti-OH-Schwingung der Oberflächenspezies handeln.

6.2.4 Zusammenfassung der Simulation

Die bisherige Untersuchung der Titanoxid-Struktur beschränkt sich auf DFT-Untersuchungen, die zur Aufklärung der Struktur der katalytisch aktiven und inaktiven Spezies, aber auch des Reaktionsmechanismus des katalytisch aktiven Titanoxids beigetragen haben.^{[21] [149] [24]} Eine der wertvollsten Erkenntnisse bei der Erforschung der Titanoxid-Spezies ist die Tatsache, dass sich anders als bei der Vanadiumoxid-Spezies keine Titanyl-Gruppe der Form $\text{Ti}=\text{O}$ ausbildet. Stattdessen wird die Bildung von Ti-OH-Gruppen favorisiert.^{[21] [23] [24]} Auf der Basis dieser Erkenntnisse wurden für die Normalmoden-

analyse zwei monomere Titanoxid-Spezies berechnet, die sich in der Anzahl der Ti-OH Bindungen unterscheiden. Anhand der Simulationen der Modelle soll der Einfluss des SiO₂-Trägers und der Einfluss von Hydroxyl-Gruppen auf die Normalmoden der Oberflächenspezies untersucht werden. Mit den hier berechneten Modellen konnten folgende neue Erkenntnisse über die Normalmoden der SiO₂-getragenen Titandioxid-Spezies extrahiert werden:

1) Die Anbindung der Titanoxid-Spezies an den SiO₂-Träger hat bedeutenden Einfluss sowohl auf die Position als auch auf die Zuordnung der Normalmoden der Oberflächenspezies. Die Simulationen haben zeigen können, dass sich mit sukzessiver Anbindung der Oberflächenspezies an den SiO₂-Träger die Positionen der Banden zu höheren Energien verschieben. Aus physikalischer Sicht ist dieses Ergebnis über die Relation $\tilde{\nu} \propto \sqrt{\frac{1}{\mu}}$ (Proportionalität zwischen der Position der Normalmoden $\tilde{\nu}$ und der reduzierten Masse des Systems) plausibel. Ähnliche Untersuchungen von Döbler et al.^[125] an einen SiO₂-getragenen Vanadiumoxid-Modell haben bereits auf die Notwendigkeit eines Zwei-Phasen-Systems, bestehend aus Träger und Oberflächenspezies, hingewiesen.

2) Die häufig für die Interpretation der Molekülschwingungen zugrunde gelegte Annahme eines zweiatomigen Oszillators^{[13] [63] [124]} ist keine hinreichend genaue Beschreibung der Normalmoden des SiO₂-getragenen Titanoxid-Systems. Die Simulationen der Modelle haben deutlich gezeigt, dass die Auslenkung der inneren Koordinaten von mehr als einer Kraftkonstante beeinflusst werden kann. Daraus resultiert, dass Normalmoden unter der Annahme eines komplexen Feder-Masse-Systems betrachtet werden müssen. Hierbei wird der Charakter einer Normalmode durch die Kraftkonstante(n) mit dem höchsten prozentualen Anteil beschrieben.

3) Die Hydroxyl-Gruppe der Titanoxid-Spezies kann eindeutig dem Bereich 800–870 cm⁻¹ zugeordnet werden, wobei es zu einer deutlichen Verschiebung der Position der Normalmode zu höheren Energien für das Modell mit zwei Hydroxyl-Gruppen kommt. Diese Verschiebung ist nicht, wie man annehmen könnte, eine Folge der Adaptierung einer zweiten OH-Gruppe, sondern hauptsächlich die Folge einer signifikanten Änderung der Adaptierung der Titanoxid-Spezies an den SiO₂-Träger. Die Anbindung einer Hydroxylgruppe bewirkt zum einen das Aufbrechen einer ankernden Ti-O-Si Bindung, was einen direkten Einfluss auf die Interaktion zwischen Träger und Oberflächenspezies hat, zum anderen hat das Aufbrechen der ankernden Ti-O-Si-Bindung strukturelle Änderungen der Oberflächenspezies zur Folge: Die Auflösung einer ankernden Ti-O-Si-Bindung verringert die Steifheit der Oberflächenspezies und ermöglicht eine spannungsfreie, tetraedrische Anordnung der Oberflächenspezies. Dies beeinflusst die Position der Normalmoden ebenfalls deutlich. Dieses Verhalten wurde sowohl von Li et al.^[20] als auch Ricchiardi et al.^[30] an TS-1-Systemen spektroskopisch bestätigt.

4) Im Bereich 1075–1095 cm⁻¹ treten Normalmoden beider Modelle auf, welche sowohl

als *in phase*- als auch als *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingungen identifiziert werden können. Hierbei liegen die Normalmoden der (OH)Ti(O-Si)₃-Spezies energetisch höher als die Normalmoden der (OH)₂Ti(O-Si)₂-Spezies (energetische Verschiebung: ca. 3 cm⁻¹). In der Literatur^{[26] [20]} wird die Normalmode bei 1085 cm⁻¹ meist der *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung der Titanoxid-Oberflächenspezies zugeordnet, die korrespondierende *in phase*-Ti-O-Si-Schwingung der Titanoxid-Oberflächenspezies wird dagegen unterhalb von 1000 cm⁻¹ eingeordnet.^[30] Basierend auf den hier durchgeführten Untersuchungen muss die Eindeutigkeit dieser Zuordnung allerdings angezweifelt werden. Die hier berechneten Normalmoden weisen in beiden Modellen die *in phase*-Ti-O-Si-Schwingung ebenfalls dem Bereich um 1075–1085 cm⁻¹ zu. Basierend auf der Normalmodenanalyse ist eine eindeutige Unterscheidung der *in phase*- bzw. *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung nicht zweifelsfrei möglich.

6.2.5 Kombination der experimentellen und theoretischen Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden sowohl die Erkenntnisse aus den spektroskopischen Untersuchungen als auch die Ergebnisse der Normalmodenanalyse zusammengeführt. Auf dieser Basis wird eine Zuordnung der Raman-Moden unternommen. In Abbildung 6.6 sind die Ergebnisse der Normalmodenanalyse (farbige Kreise und Rechtecke) der verwendeten Modelle sowie die Ergebnisse der Linienprofilanalyse der experimentellen Daten dargestellt (orange unterlegte Bereiche).

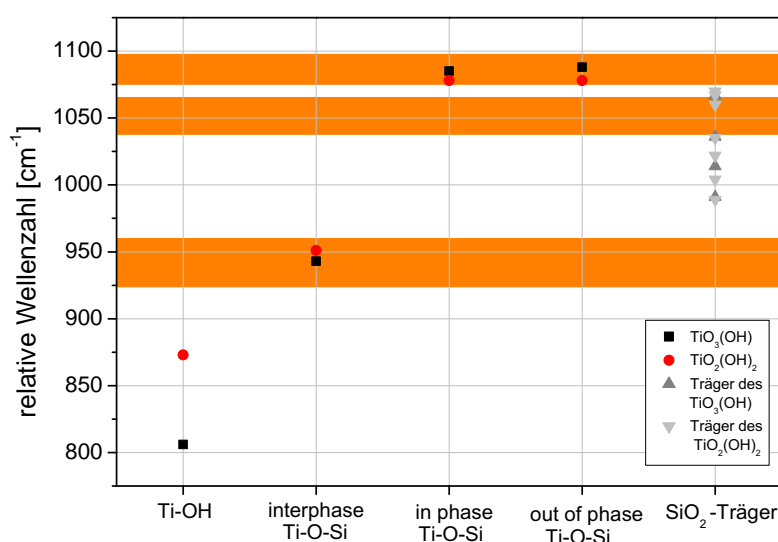


Abbildung 6.6.: Graphische Zusammenfassung der experimentellen Daten und der Simulationen der Modelle für die Titanoxid-Oberflächenspezies. Orange unterlegte Bereiche stellen die Ergebnisse der Linienprofilanalyse der experimentellen Daten dar.

Anhand von Abbildung 6.6 lassen sich die folgenden Erkenntnisse bzgl. der Titanoxid-Oberflächenspezies treffen:

1) In der Literatur^[30] wurde dem Bereich um 870 cm^{-1} auf Basis von DFT-Untersuchungen an TS-1-Systemen eine asymmetrische Schwingung des TiO_4 -Tetraeders, jedoch den Oberflächensystemen eine *out of phase*-Schwingung der OH-Gruppe^[26] zugeordnet. Diese beiden Zuordnungen zeigen deutlich, dass eine Vergleichbarkeit der Volumensysteme (TS-1) und der hier beschriebenen Oberflächensysteme nur bedingt gegeben ist. Insbesondere zu den in der Literatur identifizierten Eigenmoden der OH-Schwingungen scheinen die Volumensysteme deutliche Unterschiede aufzuweisen. Der Vergleich mit Ergebnissen von Danon et al.^[26] bestätigt die Zuverlässigkeit der hier durchgeführten Normalmodenanalyse. Der Vergleich beider Modelle, bei dem die zweifach hydroxylierte Spezies energetisch deutlich höher liegt als die einfachhydroxylierte Titanoxid-Spezies, zeigt den deutlichen Einfluss der Ti-OH-Bindungen auf die Lage der Normalmoden.

2) Die Implementierung eines Zwei-Phasen-Systems bestehend aus der Titanoxid-Oberflächenspezies und dem SiO_2 -Träger ist für die korrekte Interpretation der Normalmoden um $950\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ zwingend notwendig. Aus den Daten wird deutlich, dass es sich bei diesen Normalmoden um eine *interphase* Ti-O-Si-Schwingung handelt, bei der der Charakter der Schwingung maßgeblich von der Kraftkonstante des SiO_2 -Trägers bestimmt wird. Über einen Impulstransfer kommt es zu einer gleichphasigen Schwingung der ankernden Ti-O-Si-Bindungen. Auf diese gleichphasige Schwingung haben die Kraftkonstanten der Ti-O-Si-Bindungen nur insignifikanten Einfluss. Die Deutung dieser Schwingung macht ersichtlich, dass ein zweiatomiger Oszillator für die Interpretation der Raman-Banden der Oberflächenspezies ein zu stark vereinfachtes Modell darstellt. Für eine plausible Interpretation muss ein mehratomiges Modell angewendet werden.

3) Sowohl die experimentellen Daten als auch die Simulation deuten auf Raman-Signale im Bereich 1085 cm^{-1} hin, die in der Literatur sowohl für das TS-1-Volumensystem als auch für die Titanoxid-Oberflächenspezies einer *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung^[30] [20] bzw. einer Schwingung der ankernden Ti-O-Si-Bindung^[104] zugeordnet werden. Auf Basis der kombinierten Untersuchung handelt es sich hierbei eindeutig um eine Ti-O-Si-Schwingung der Titanoxid-Oberflächenspezies, bei der die Kraftkonstanten der korrespondierenden Bindungen für die Auslenkung der inneren Koordinaten maßgeblich verantwortlich sind, jedoch ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen einer *in phase*- bzw. einer *out of phase*-Schwingung aufgrund der spektralen Nähe ($\leq 3\text{ cm}^{-1}$) der Schwingungen nicht möglich.

6.2.6 Strukturmodelle der Oberflächenspezies

Auf Basis der in dieser Untersuchung durchgeführten experimentellen und theoretischen Untersuchungen wird in diesem Abschnitt ein mögliches Strukturmodell der Titanoxid-Oberflächenspezies für disperse Beladungsdichten unterhalb von 1 Ti nm^{-2} vorgestellt. Auf Grundlage der Literatur^[104] ist erst für Beladungsdichten oberhalb von 4 Ti nm^{-2} von einer Oligomerisierung bzw. von einem zweidimensionalen Wachstum einer TiO_5 -Spezies auszugehen, welches das Ausbilden einer kristallinen TiO_2 -Oberflächenspezies zur Folge haben kann. Bei der Untersuchung der Titanoxid-Spezies wurden aus diversen Gründen (Mangel an Vergleichsdaten für die Berechnung der Kraftkonstanten der Modelle, keine eindeutige Zuordnung der Ti-O-Ti-Raman-Bande als Grundlage für die Parameterverfeinerung innerhalb der Simulation) nur Modelle für eine monomere Titanoxid-Oberflächenspezies gewählt, um den Einfluss des Trägermaterials sowie der Einfluss der Hydroxyl-Gruppen auf die Lage der Normalmoden zu beschreiben. Die FT-IR-Untersuchungen an der dehydratisierten Probe zeigten ein schwaches Signal, das auf die Existenz von Ti-OH-Bande und damit erstmals direkt auf eine Ti-OH-Bindung hinweist. Aus den UV-Vis-Daten der Proben unter hydratisierten und dehydratisierten Bedingungen konnte die Koexistenz von tetraedrischen und oktaedrischen Oberflächenstrukturen nachgewiesen werden. Es lagen keine Indizien für die Existenz von pentagonalen Strukturen der Form $\text{Ti}(\text{OH})(\text{O-Si})_4$ vor und wurden daher in einem Strukturvorschlag nicht berücksichtigt. Aus diesen beiden spektroskopischen Erkenntnissen lassen sich die in Abbildung 6.7 dargestellten Strukturen einer tetraedrischen Spezies (**1**, **2**, **4**) und einer oktaedrischen Spezies (**3**) herleiten. Sowohl die Simulation als auch die experimentellen Untersuchungen können nicht eindeutig zwischen unterschiedlichen tetraedrisch koordinierten Spezies unterscheiden. Die UV-Raman-Daten der Proben unter dehydratisierten Bedingungen erlauben anhand der Verschiebung der *interphase*-Ti-O-Si-Schwingung eine Aussage hinsichtlich der Hydroxylierung der Spezies, jedoch beinhaltet dies keinen eindeutigen Hinweis auf deren detaillierte Struktur. Bei der spektralen Position der Raman-Signale scheint es zu einer Blauverschiebung der charakteristischen Bande mit ansteigender Zahl der Hydroxyl-Gruppen zu kommen. Die Ergebnisse der UV-Vis-Messungen haben eine Rotverschiebung der Proben mit ansteigender Beladungsdichte im Bereich $220 \text{ nm} \rightarrow 238 \text{ nm}$ gezeigt, was auf die Oligomerisierung der Titanoxid-Spezies zurückzuführen sein könnte, die die Symmetrie der Oberflächenspezies jedoch nicht verändert.^[104] Die Strukturvorschläge für eine oligomerisierte Titanoxid-Oberflächenspezies werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert. Sie sollten jedoch bei einer generellen Betrachtung nicht kategorisch ausgeschlossen werden. Diese Hypothese kann aus den oben genannten Gründen mittels der Normalmodenanalyse nicht detaillierter

untersucht werden. Die Annahmen basieren daher allein auf den spektroskopischen Untersuchungen.

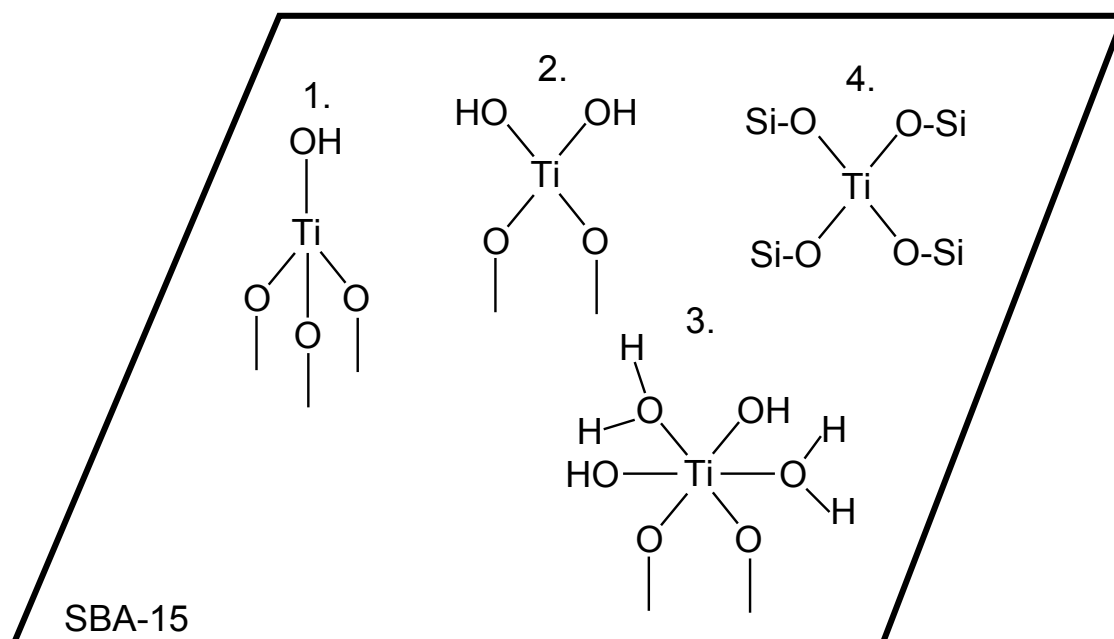


Abbildung 6.7.: Schematische Darstellung der dispersen Titanoxid-Oberflächenspezies. Hinweis: Strukturvorschlag 3 resultiert aus experimentellen UV-Raman-Daten an einem modifizierten TS-1-System nach Li et. al.^[105]

Die Ergebnisse der UV-Raman-Untersuchungen haben erstmals ein deutliches Anwachsen der Raman-Signale um 1150 cm^{-1} nachgewiesen. Dieses Phänomen wurde in der Literatur bisher noch nicht beschrieben, scheint aber ein beladungsabhängiger Effekt zu sein. Basierend auf den UV-Raman-Untersuchungen von Li et al.^{[95] [20]} an TS-1-Systemen kann eine Analogie zwischen der in dieser Arbeit identifizierten Bande und der *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung des TS-1-Systems erkannt werden. Die hier identifizierte Bande könnte daraus resultieren, dass es während der Trockenimprägnierung oder aufgrund der Siliziumfehlstellen des SiO_2 -Trägers zu einer Inkorporation einiger Titanatome kommt. Basierend auf diesen Annahmen könnte parallel zu der Bildung einer Titanoxid-Oberflächenspezies eine Volumenspezies entstehen, wie sie in Abbildung 6.7 als Struktur 4 dargestellt ist.

Die kombinierten Ergebnisse der spektroskopischen und theoretischen Simulationen haben deutlich zeigen können, dass es nicht zur Ausbildung einer Spezies, sondern zur Koexistenz verschiedenartiger Spezies, wie in Abbildung 6.7 dargestellt, kommen kann und eine Unterscheidung zwischen diskreten Strukturen deutlich komplexer ist, als bisher angenommen wurde.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Schwingungsstruktur von SiO_2 -getragenen Vanadiumoxid und Titanoxid mittels einer Kombination aus Spektroskopie und Normalmodenanalyse untersucht. Auf Basis der Ergebnisse wurde ein Strukturmodell für die Oberflächenspezies entworfen. Für die spektroskopische Untersuchung wurde ein neuartiges UV-Raman-Experiment entwickelt, mit dem eine gezielte Anregung von elektronischen Schwingungsübergängen der untersuchten Festkörpersysteme möglich ist. Die dadurch erzielte Resonanzverstärkung der charakteristischen Schwingungen der Oberflächenspezies erhöht die Sensitivität dieser Raman-Methode um den Faktor 10^2 – 10^3 im Vergleich zur Vis-Raman-Methode. Dieser Aufbau erlaubt es erstmals, Oberflächenstrukturen mit einer Beladungsdichte von $0,00001 \text{ Vnm}^{-2}$ und $0,0001 \text{ Tinm}^{-2}$ unter sowohl hydratisierten als auch dehydratisierten Bedingungen zu untersuchen und anhand dieser Ergebnisse einen Strukturvorschlag für die Oberflächenspezies vorzustellen.

In einem zweiten Ansatz wurde anhand einer Normalmodenanalyse die Schwingungsstruktur der SiO_2 -getragenen Vanadium- und Titanoxid-Systeme detailliert untersucht. Hierfür wurde ein Zwei-Phasen-System bestehend aus einem kubischen SiO_2 -Träger und der Oberflächenspezies auf den Einfluss des SiO_2 -Trägers, die Oligomerisierung und die Adaptierung von Hydroxyl-Gruppen auf die Normalmoden der Oberflächenspezies untersucht.

Die Ergebnisse der Normalmodenanalyse des Vanadiumoxid/POSS-Systems haben gezeigt, dass die Adaptierung eines SiO_2 -Trägers signifikanten Einfluss auf die spektrale Position der Normalmoden und damit auf ihre Interpretation haben kann. Das häufig verwendete Modell des zweiatomigen Oszillators für die Beschreibung von Molekülschwingungen hat sich als zu stark vereinfacht erwiesen und muss im Falle des Vanadiumoxid- und Titanoxid/POSS-Systems erweitert werden. Es wurde gezeigt, dass der Charakter von Raman-Banden nicht nur von der Kraftkonstante der korrespondierenden Bindung abhängt, sondern auch signifikante Anteile von Kraftkonstanten benachbarter Bindungen aufweisen kann. Es ist daher davon auszugehen, dass der Charakter einer Schwingung durch die Kraftkonstanten mit dem höchsten prozentualen Anteil definiert ist. Die Simulation der Modelle konnte weiterhin zeigen, dass die Einbindung von Hydroxyl-Gruppen (V-OH und Ti-OH) von großer Bedeutung für die Interpretation der Molekülschwingungen ist. Hierbei ist die veränderte Adaptierung der Oberflächenspezies an den SiO_2 -Träger

über die ankernden V-O-Si- bzw. Ti-O-Si-Bindungen ausschlaggebend für die Schwingungseigenschaften der Oberflächenspezies. Durch die Kopplung der Oberflächenspezies und des Trägers hat die Phasenbeziehung der ankernden V-O-Si- und Ti-O-Si-Bindungen einen großen Einfluss auf die Schwingungsstruktur der Oberflächenspezies. Aufgrund des Auftretens von *in phase*- und *out of phase*-Schwingungen (sowohl V=O als auch V-O-Si/Ti-O-Si) kommt es zudem zu einer energetischen Aufspaltung der Normalmoden. Diese ist nicht, wie angenommen werden könnte, charakteristisch für eine bestimmte Oberflächenstruktur, sondern lediglich für die Adaptierung der Oberflächenspezies an den Träger.

Die Normalmodenanalysen der Modelle für die Vanadiumoxid- und Titanoxid-Spezies haben die Vorzüge eines Zwei-Phasen-Systems, bestehend aus SiO₂-Träger und Oberflächenspezies, hinsichtlich der Interpretation der Schwingungsstruktur deutlich dargelegt. Die Untersuchung der Spezies auf einem Modellträger konnte den Einfluss des Letzteren hinsichtlich der Position und des Charakters der Normalmoden beschreiben. Neben diesen Informationen konnte anhand der verschiedenen Modelle ebenfalls die Limitierungen einer rein spektroskopischen bzw. theoretischen Untersuchung aufgezeigt werden. Unter der Annahme, dass die Oberflächenspezies unter dispersen Bedingungen nicht ausschließlich als isolierte und dreifach verankerte Spezies vorliegt, kann auf Basis der verwendeten Modelle keine eindeutige Aussage über die Oberflächenstruktur der Vanadiumoxid- Titanoxid-Spezies unter dispersen Bedingungen getroffen werden. Die Normalmoden der simulierten Modelle liegen hierfür zu dicht nebeneinander und können daher spektroskopisch nicht eindeutig voneinander getrennt werden.

Die spektroskopische Untersuchung der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter hydratisierten und dehydratisierten Bedingungen mittels UV-Vis-, FT-IR- und UV-Raman-Spektroskopie hat neue Einblicke in die Struktur disperser Oberflächensysteme gegeben. Aufgrund der resonanzverstärkten Raman-Spektroskopie konnten erstmals Proben mit Beladungsdichten von weniger als 0,0002 Vnm⁻² [13] unter hydratisierten und dehydratisierten Bedingungen vermessen werden. Die UV-Vis-Messungen der untersuchten Proben haben die Existenz einer tetraedrisch und einer oktaedrisch koordinierten Oberflächenspezies bei Beladungsdichten um 0,001 Vnm⁻² bzw. 0,005 Tinm⁻² nachgewiesen. Anders als bisher angenommen kann eine Oligomerisierung unter dehydratisierten Bedingungen bereits unter hoch dispersen Beladungsdichten stattfinden. Die FT-IR-Messungen der Vanadiumoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen haben neben dem dominanten Signal bei 3745 cm⁻¹ der Si-OH-Schwingungen ein weiteres Signal bei 3660 cm⁻¹ identifiziert, welches einer V-OH-Bindung zugeordnet wurde. Dieses Ergebnis bestätigt den von Chlostra et al. [12] entwickelten Strukturvorschlag, der unter dehydratisierten Bedingungen eine Hydroxylierung und Oligomerisierung der

Vanadiumoxid-Spezies beschreibt. Ein ähnliches Ergebnis konnte für die SiO₂-getragenen Titanoxid-Spezies erzielt werden, bei der unter dehydratisierten Bedingungen ebenfalls ein Signal bei 3658 cm⁻¹ identifiziert wurde, welches der Ti-OH-Schwingung der Oberflächenspezies zugeordnet wurde. Es konnte somit erstmals ein direkter Nachweis einer hydroxylierten Titanoxid-Oberflächenspezies gebracht werden. Die UV-Raman-Messungen der Vanadiumoxid-Proben unter sowohl hydratisierten als auch dehydratisierten Bedingungen gaben wichtige Hinweise auf die detaillierte Schwingungsstruktur der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies. Für die hydratisierten Proben mit Beladungsdichten von $\leq 0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ konnten erstmals Signale bei 910 cm⁻¹ sowie 956 cm⁻¹ nachgewiesen werden, die auf die Existenz von unterschiedlich verankerten Spezies hinweisen. Unter Berücksichtigung der Simulationsergebnisse könnte es sich dabei um eine hydroxylierte und eine unhydroxylierte Oberflächen-Spezies handeln. Weiterhin haben die Daten der Proben unter hydratisierten und dehydratisierten Bedingungen Signale bei 1020 und 1035 cm⁻¹ identifiziert, welches ebenfalls Rückschlüsse hinsichtlich der Verankerung der Vanadiumoxid-Spezies auf das Trägermaterial erlaubt. Hierbei konnte ebenfalls unter Berücksichtigung der Simulationsergebnisse eine phasengleiche und eine phasenverschobene Vanadyl-Streckschwingung identifiziert werden, die das Resultat einer Hydroxylierung bzw. einer Oligomerisierung der Oberflächenspezies sein kann. Die UV-Raman-Ergebnisse der Titanoxid-Spezies unter dehydratisierten Bedingungen haben neben der in der Literatur vielfach beschriebenen Bande bei 1085 cm⁻¹ ein beladungsabhängiges Ansteigen der Bande um 1150 cm⁻¹ gezeigt. Dieser Anstieg wird höchstwahrscheinlich von der Einlagerung einiger Titanatome über Siliziumfehlstellen des SiO₂-Trägers verursacht. Die hierbei entstandene Ti(-O-Si)₄-Struktur ähnelt stark der eines Titansilicat-Volumensystems, dessen charakteristische *out of phase*-Ti-O-Si-Schwingung bei 1125 cm⁻¹ liegt. Weiterhin konnte für alle untersuchten getragenen Titanoxid-Proben eine Bande um 1040–1050 cm⁻¹ anhand einer Linienprofilanalyse identifiziert werden. Die Ursache dieser Bande ist aufgrund des Fehlens von Vergleichsdaten nicht eindeutig bestimmbar. Die Simulationen beider Modelle haben in diesem Bereich Normalmoden mit einem *interphase*-Charakter des Trägers und der Titanoxid-Spezies identifiziert, die eine Schwingung der Oberflächenspezies induzieren.

Sowohl die spektroskopischen Ergebnisse als auch die Simulationen der Modelle haben zu wichtigen Erkenntnissen über die Schwingungsstruktur der Vanadiumoxid- und Titanoxid-Spezies geführt. Die in dieser Arbeit angewendete Kombination aus spektroskopischen Methoden (UV-Vis, FT-IR, UV-Raman) und Simulation (Normalmodenanalyse) konnte hinsichtlich der Vanadiumoxid- und Titanoxid-Spezies wichtige neue Informationen zum Phasenverhalten der ankernden V/Ti-O-Si-Bindungen, zur Adaptierung an einen Modellträger und zur Hydroxylierung der Oberflächenspezies erbringen und zum

Verständnis der Struktur der Oberflächenspezies unter hochdispersen Bedingungen beitragen. In dieser Arbeit konnten allerdings auch die Limitierungen beider Methoden hinsichtlich einer Zuordnung der Raman-Banden und einer Bestimmung der Struktur der Oberflächenspezies dargestellt werden. Unter der Annahme, dass die Oberflächenspezies nicht exklusiv aus einer isolierten und dreifach verankerten Spezies bestehen muss, sondern unter den betrachteten Bedingungen eine Hydroxylierung und Oligomerisierung möglich sind, kann keine eindeutige Strukturbestimmung mit ausschließlich spektroskopischen oder theoretischen Vorgehensweisen erzielt werden.

7.2 Ausblick

Auf der Grundlage der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können weiterführende Untersuchungen in den folgenden Bereichen zu einem detaillierten Verständnis der getragenen Vanadium- bzw. Titanoxid-Spezies führen:

Katalytische Untersuchungen: Der in dieser Arbeit vorgestellte UV-Raman-Messstand ermöglicht die Untersuchung von getragenen Oberflächensystemen mit Beladungsdichten deutlich unterhalb der Detektionsgrenze von Raman-Apparaturen mit einer Anregungswellenlänge im visuellen Bereich. Die hierbei durchgeführten Untersuchungen an getragenen Vanadium- und Titanoxid-Systemen stellen eine Grundlage für die weiteren Untersuchungen dieser Systeme dar. So wäre beispielsweise die Oxidationsreaktion von Methan zu Formaldehyd zu untersuchen, wobei eine gekoppelte *Multi-in situ*-Untersuchung mittels Gasphasen-FT-IR-, UV-Raman- und UV-Vis-Spektroskopie zu neuen Erkenntnissen hinsichtlich der Reaktionspfade und Umsätze führen könnte.

SiO₂-getragenes Vanadium- und Titanoxid: Neben der Untersuchungen an den getragenen Vanadiumoxid- bzw. Titanoxid-Systemen stellen duale Systeme, bei denen sowohl Vanadiumoxid als auch Titanoxid auf die Oberfläche des Trägers gebracht wird, eine weitere Gruppe von Oberflächensystemen dar. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass das Einbringen von Titanoxid auf das auf das SBA-15 signifikanten Einfluss sowohl auf die Wechselzahl (*turnover frequency*, TOF) als auch die Aktivierungsenergie hat. Der genaue Einfluss des Titans ist unter hoch-dispersen Bedingungen bisher nicht untersucht worden und kann daher zu neuen Erkenntnissen hinsichtlich der Anordnung der Oberflächenspezies führen. Hierfür könnte zum einen methodisch sowohl die Struktur als auch das katalytische Verhalten der Proben in Abhängigkeit der Titan-Beladungsdichte untersucht werden. In einem weiteren Schritt könnte der Einfluss des Trägermaterials (TiO₂, CeO₂ und ZrO₂) auf die oben genannten Parameter untersucht werden um ein tiefgründiges Verständnis getragener Vanadium- und Titanoxid-Systeme zu erhalten.

Strukturverfeinerungen der Oberflächenspezies/SiO₂-Träger-Systeme: Die hier verwendeten Modelle der monomeren/dimeren und hydroxylierten/unhydroxylierten Oberflächenspezies auf einem POSS-Modellträger stellen lediglich eine Auswahl an möglichen Modellen für die Simulation der Oberflächenspezies dar. Ein bedeutender Fortschritt bei der Untersuchung dieser Oberflächenspezies wäre beispielsweise durch Variation des Modellträgers und der Oberflächenspezies zu erreichen. Hierbei könnte zum einen das POSS-Molekül durch ein Siliziumdioxid-Modell mit der Raumgruppe P3₂21 gewählt werden, zum anderen könnte Siliziumdioxid als Träger durch Titandioxid ersetzt werden. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Geometrie der Oberflächenspezies ein kritischer Faktor für die spektrale Lage der Raman-Banden ist. Die Geometrie der Oberflächenspezies wird wesentlich von ihrer Adaptierung an den SiO₂-Träger determiniert und kann sowohl über die Struktur des SiO₂-Trägers als auch über die Koordinierung der Oberflächenspezies beeinflusst werden. Die Berechnung der energetisch stabilsten Koordinierung der Oberflächenspezies war aufgrund der Limitierung der verwendeten Software nicht möglich, könnte jedoch mittels DFT-Relaxationsrechnungen deutlich optimiert werden.

Linienprofilanalyse der Bornitrid-Probe aus Kapitel 3.2.3.2

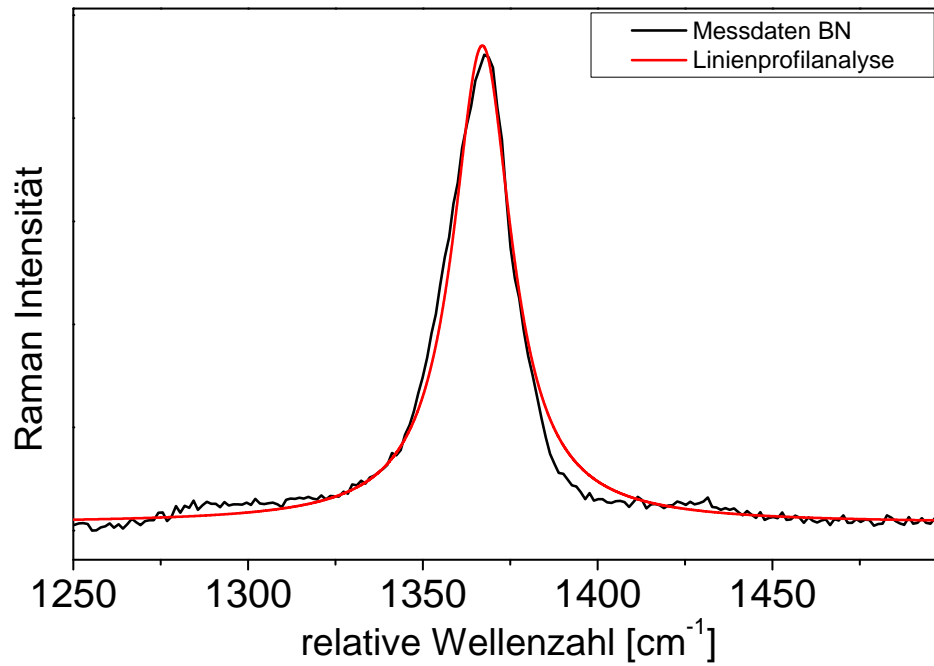


Abbildung A.1.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Bornitrid-Probe mit einer Breite des Eintrittsspalts von 200 μm

Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Proben unter hydratisierten Bedingungen

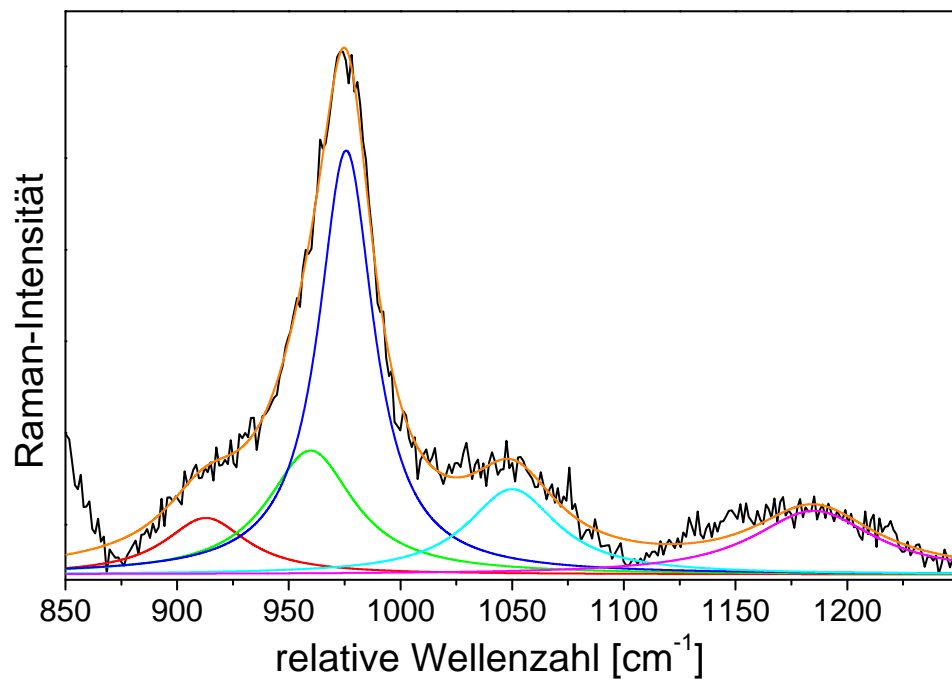


Abbildung A.2.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse von reinem SBA-15 unter hydratisierten Bedingungen

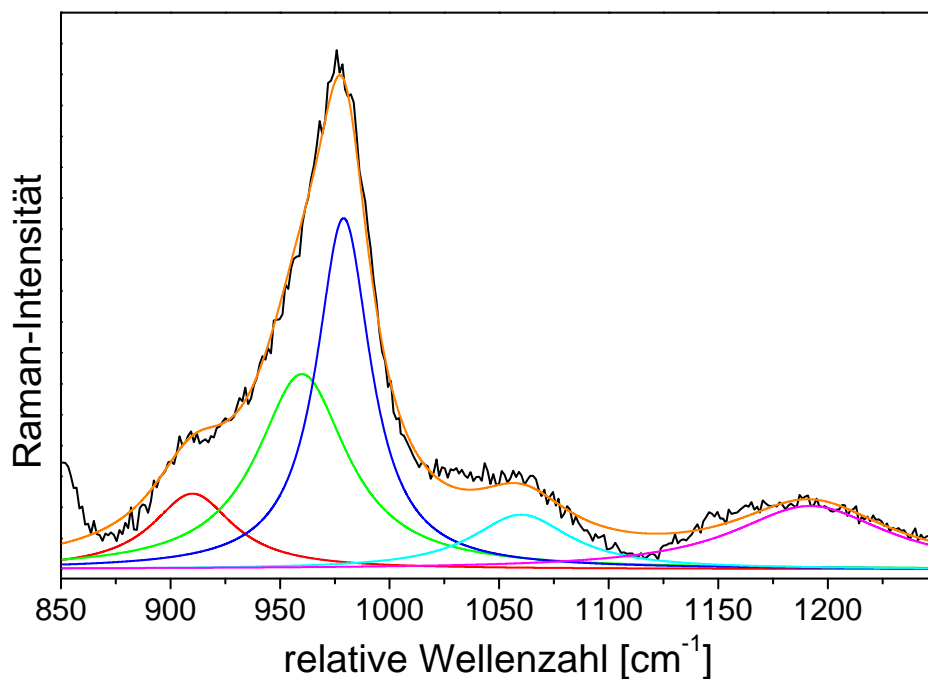


Abbildung A.3.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,00001 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

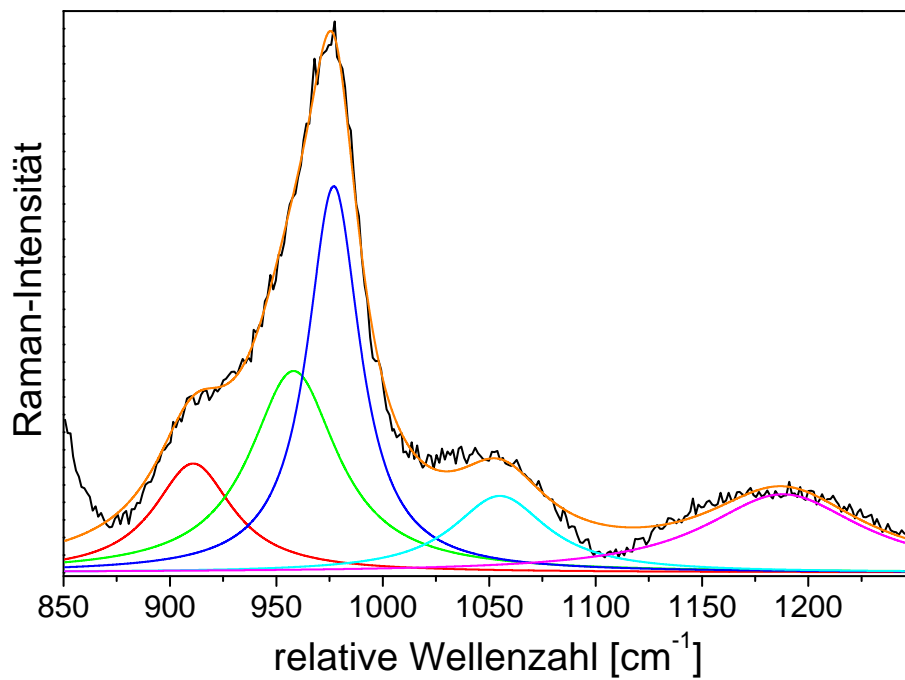


Abbildung A.4.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,00005 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

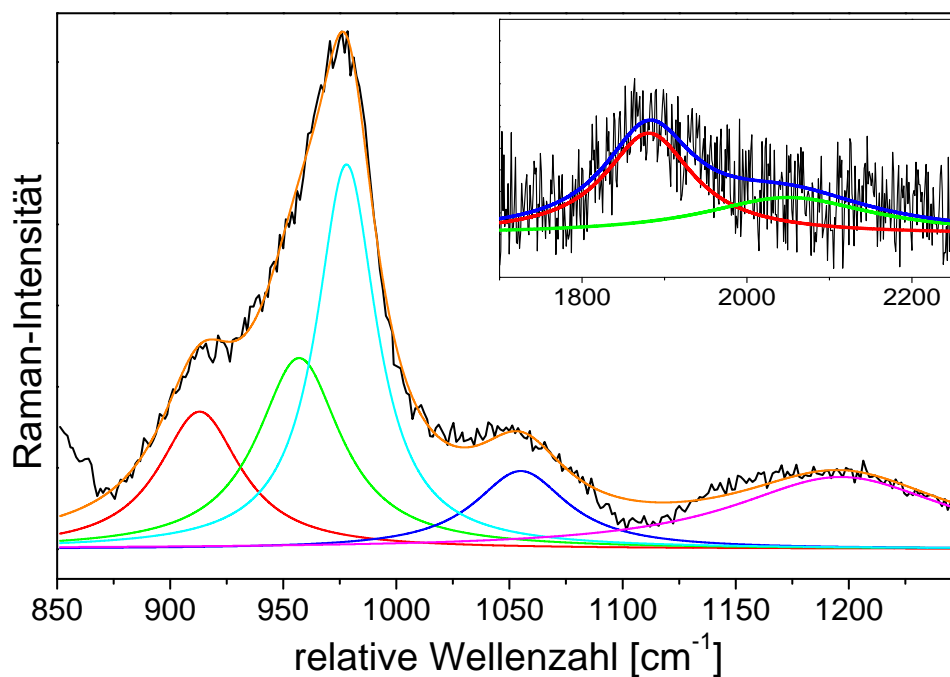


Abbildung A.5.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,0001 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

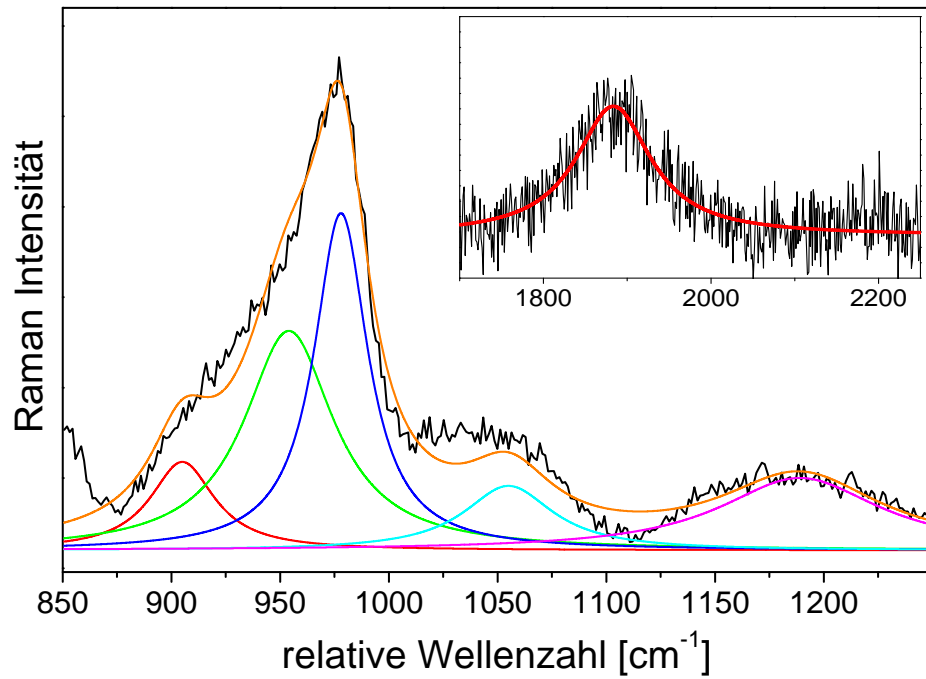


Abbildung A.6.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,0005 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

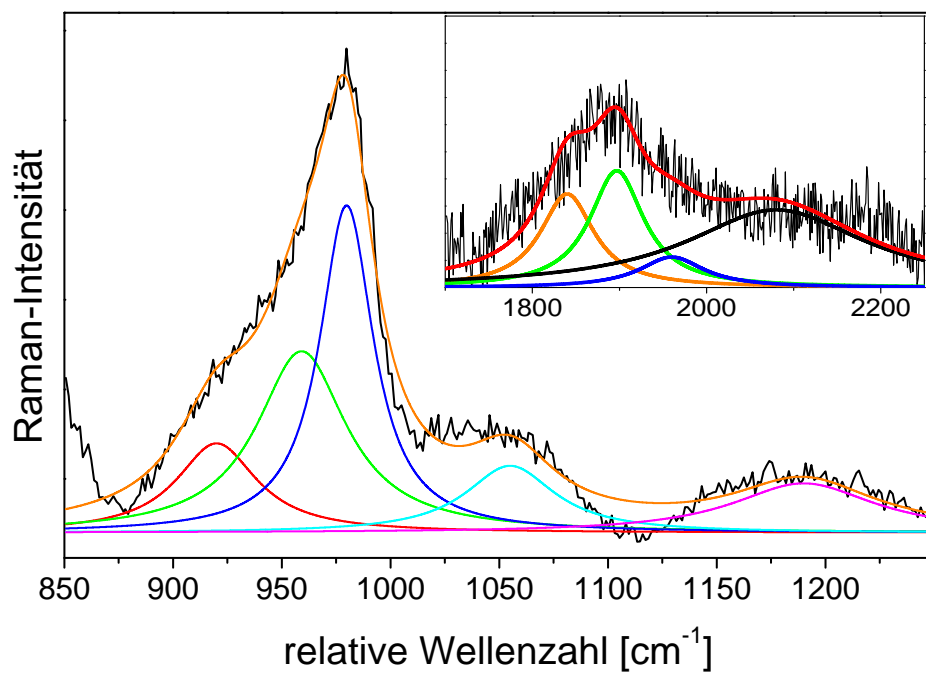


Abbildung A.7.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,001 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

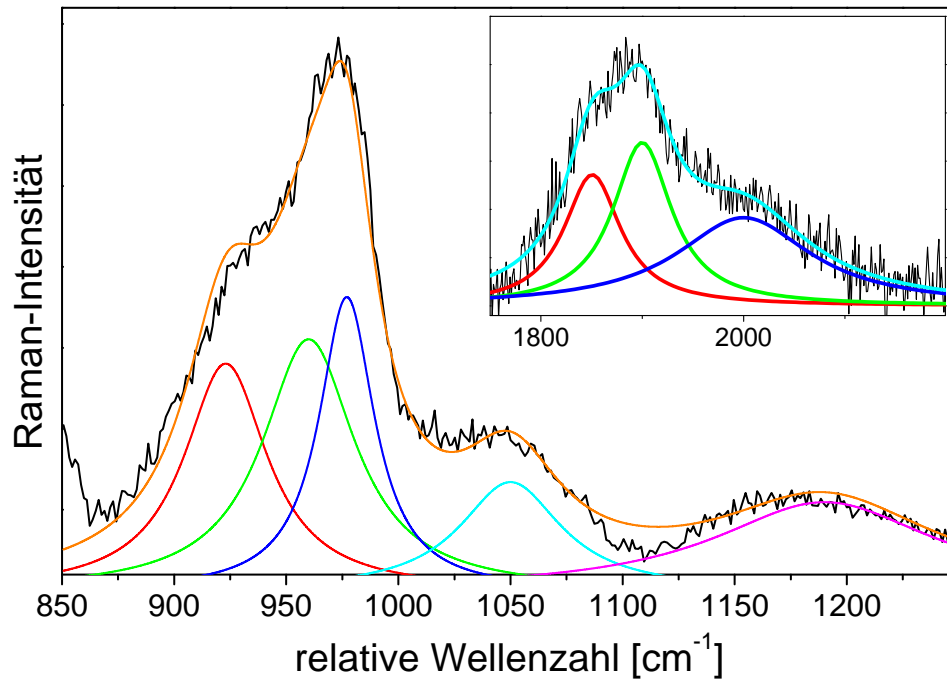


Abbildung A.8.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

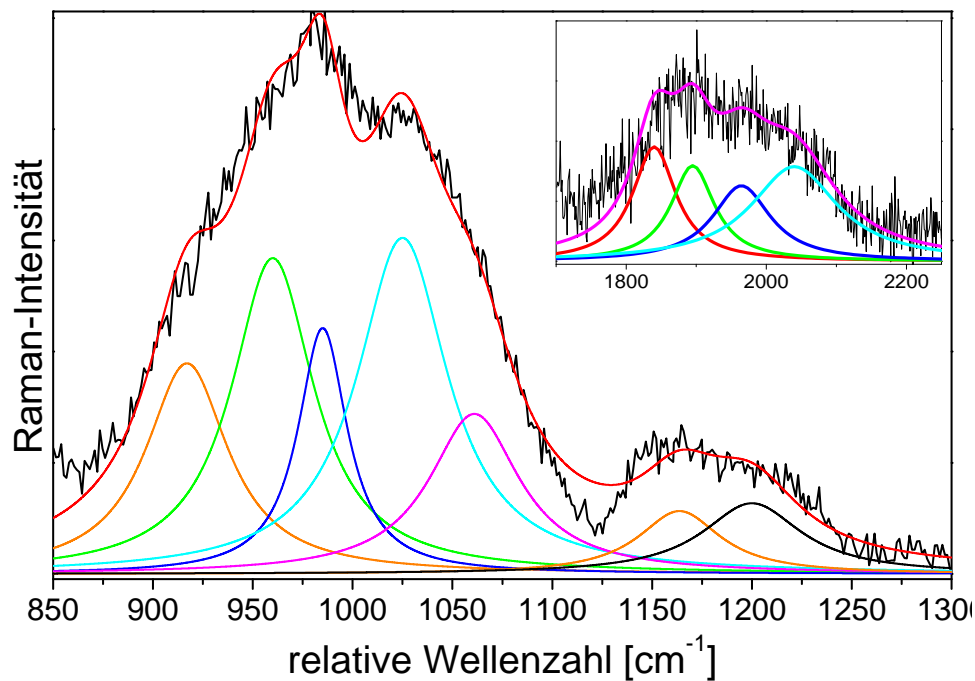


Abbildung A.9.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

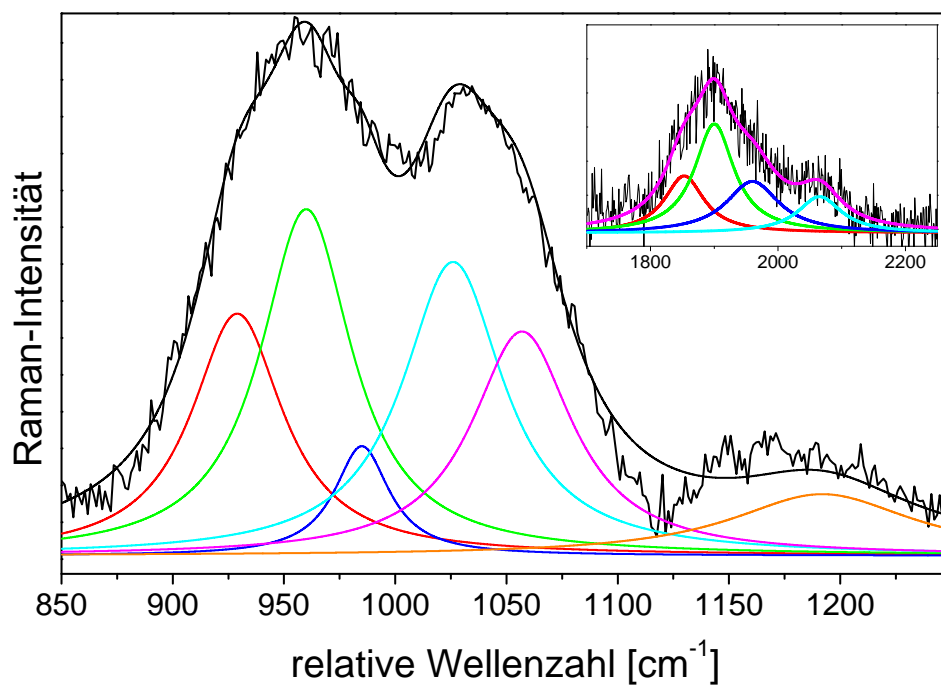


Abbildung A.10.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

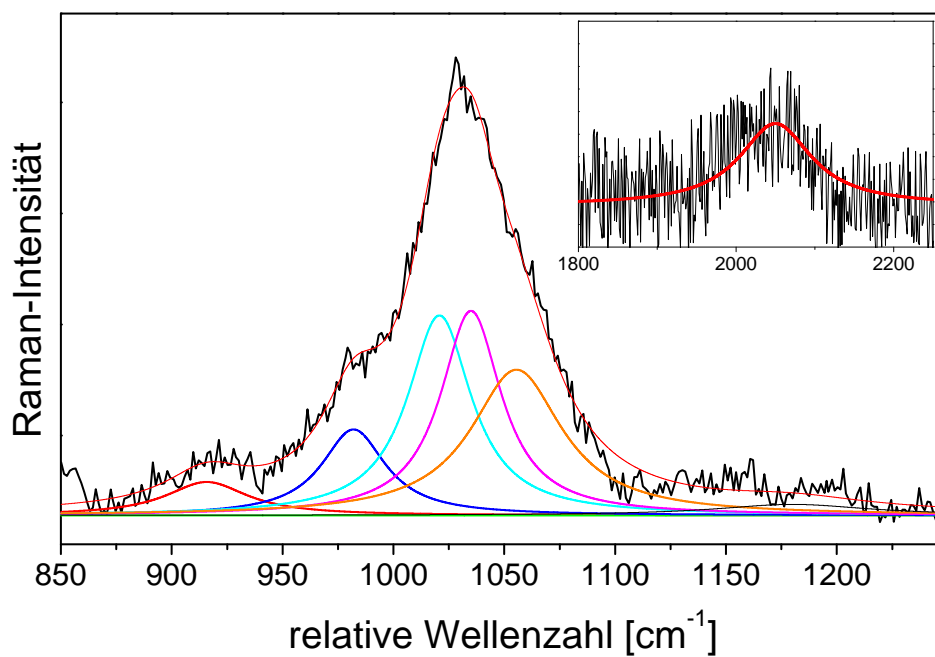


Abbildung A.11.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

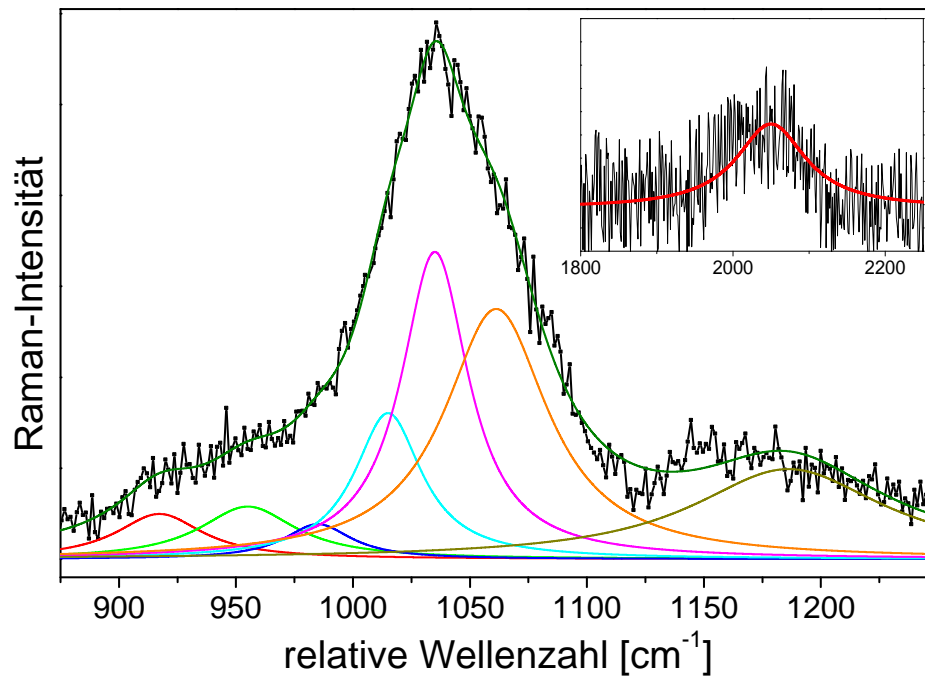


Abbildung A.12.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ unter hydratisierten Bedingungen

Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Proben unter dehydratisierten Bedingungen

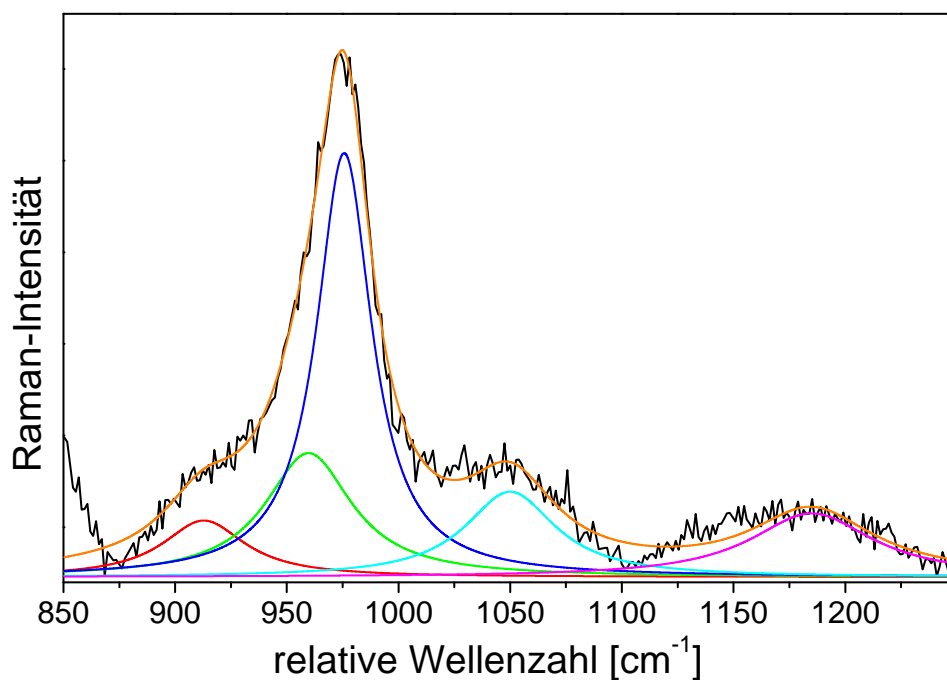


Abbildung A.13.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse von reinem SBA-15 unter dehydratisierten Bedingungen

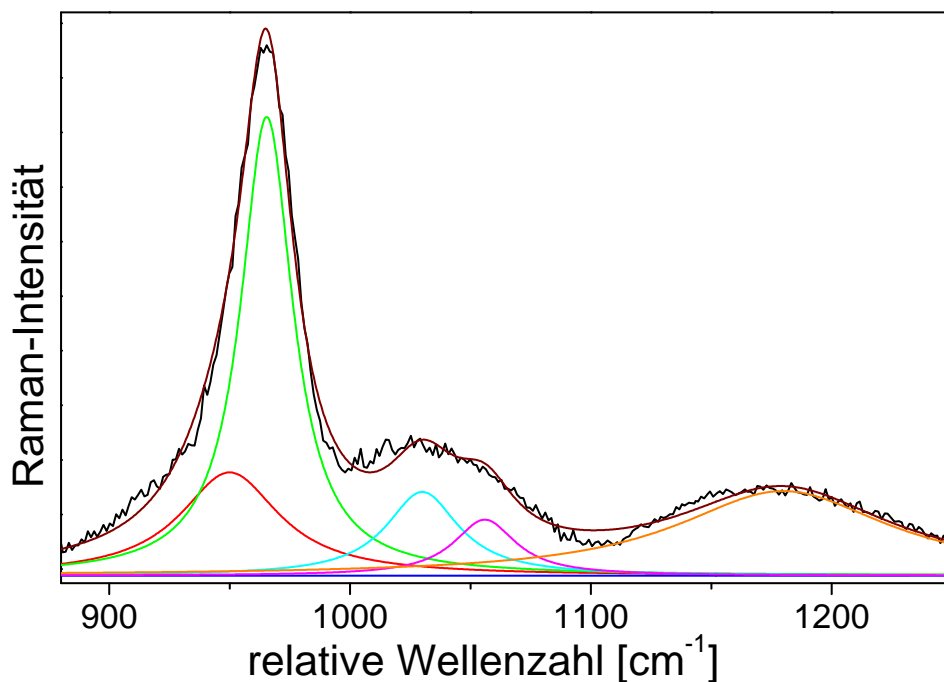


Abbildung A.14.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von 0,0001 Vnm⁻² unter dehydratisierten Bedingungen

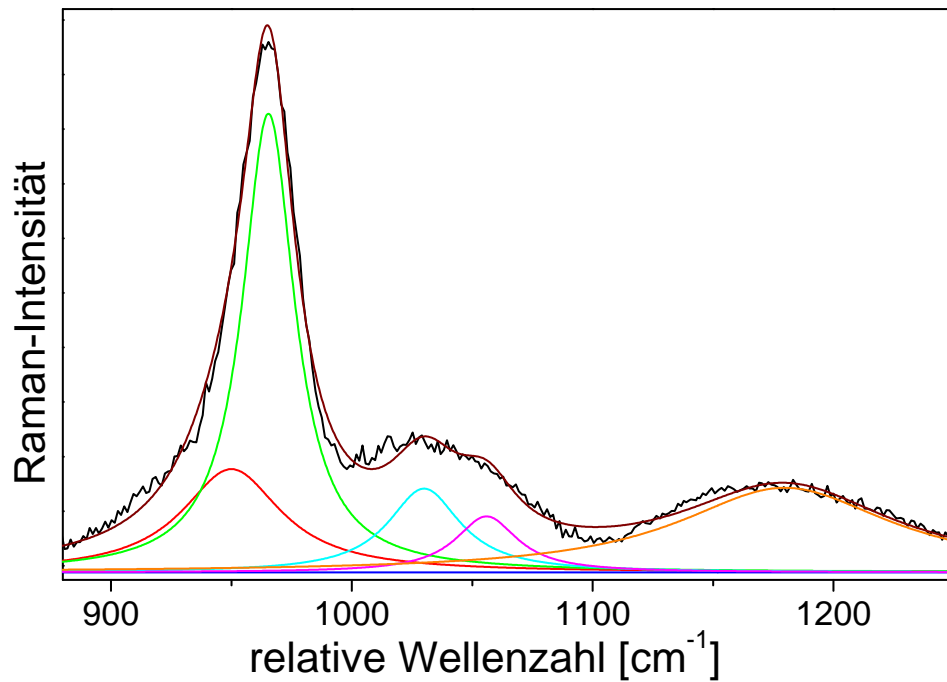


Abbildung A.15.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,0001 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

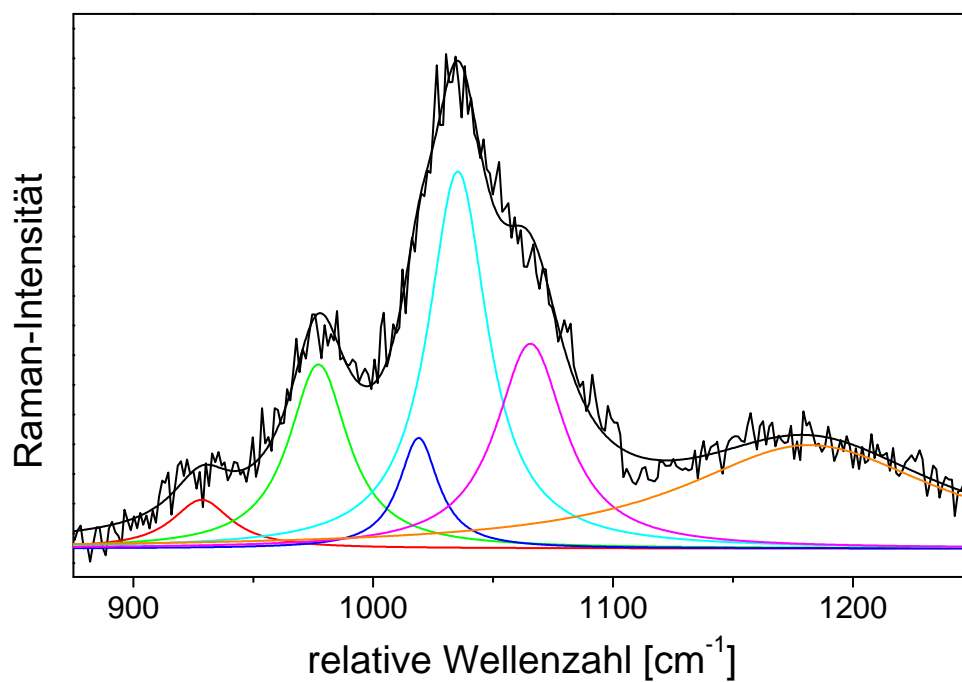


Abbildung A.16.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

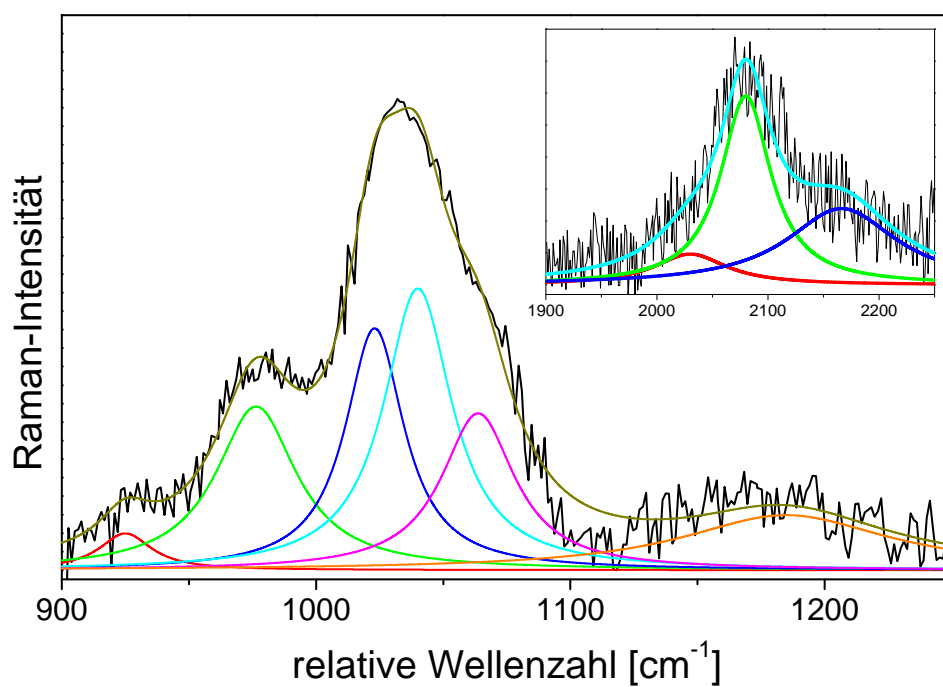


Abbildung A.17.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydrierten Bedingungen

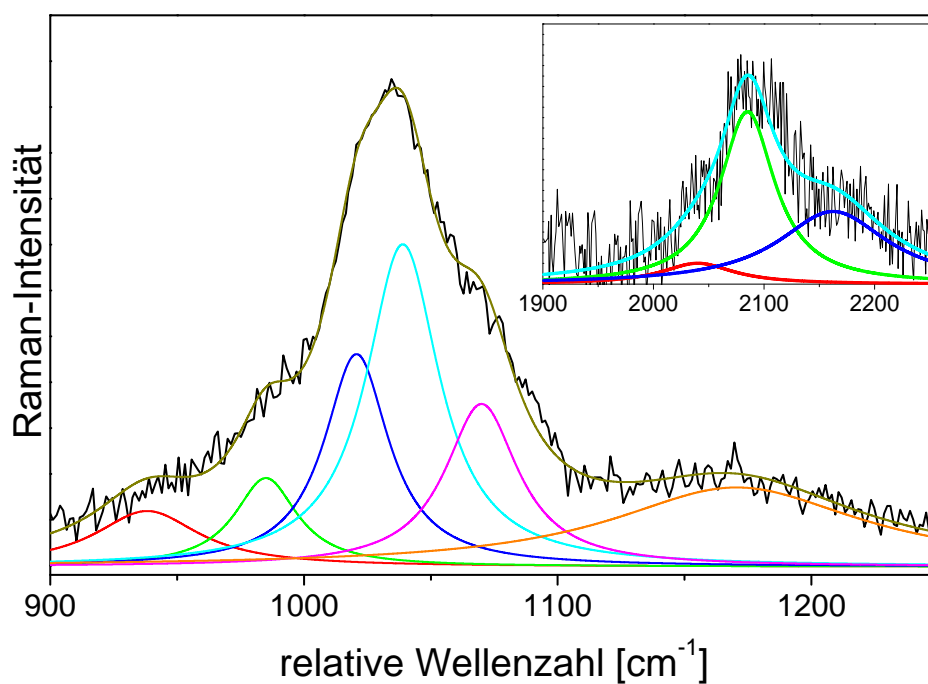


Abbildung A.18.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydrierten Bedingungen

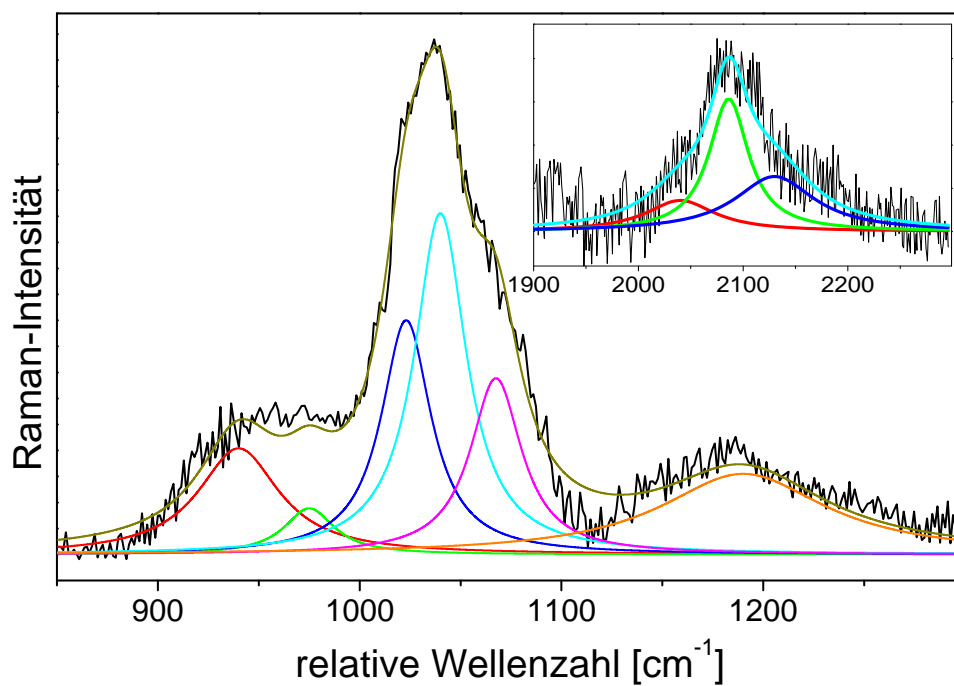


Abbildung A.19.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

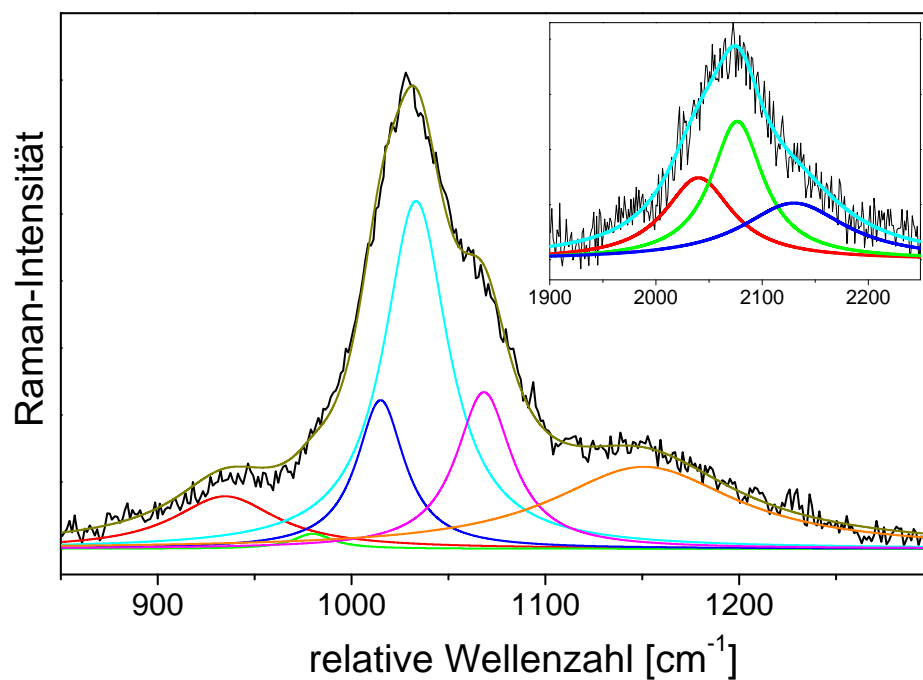


Abbildung A.20.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

Linienprofilanalyse der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben unter dehydratisierten Bedingungen

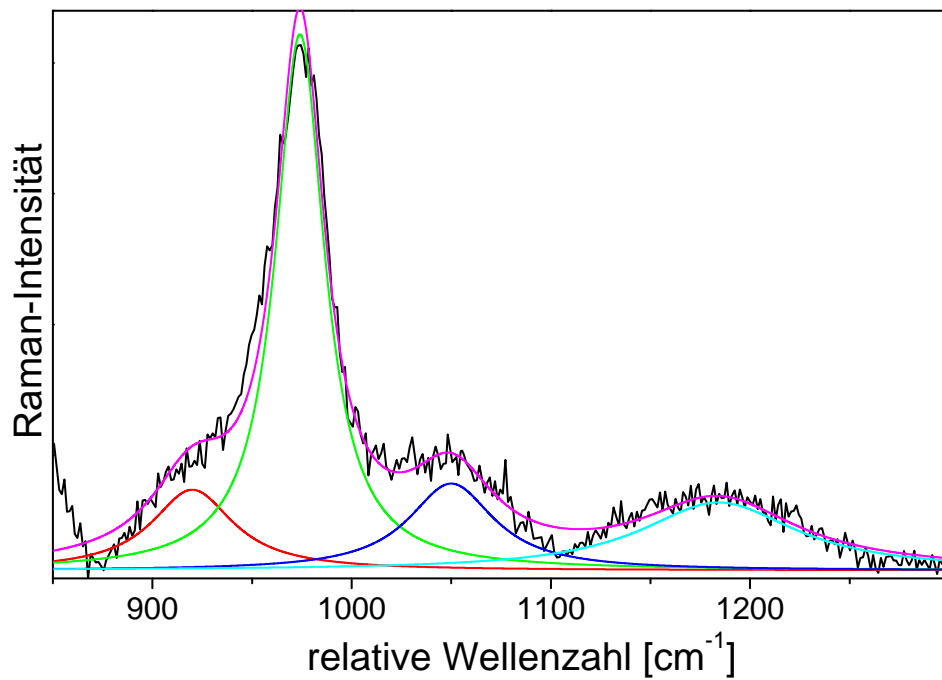


Abbildung A.21.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse von reinem SBA-15 unter hydratisierten Bedingungen

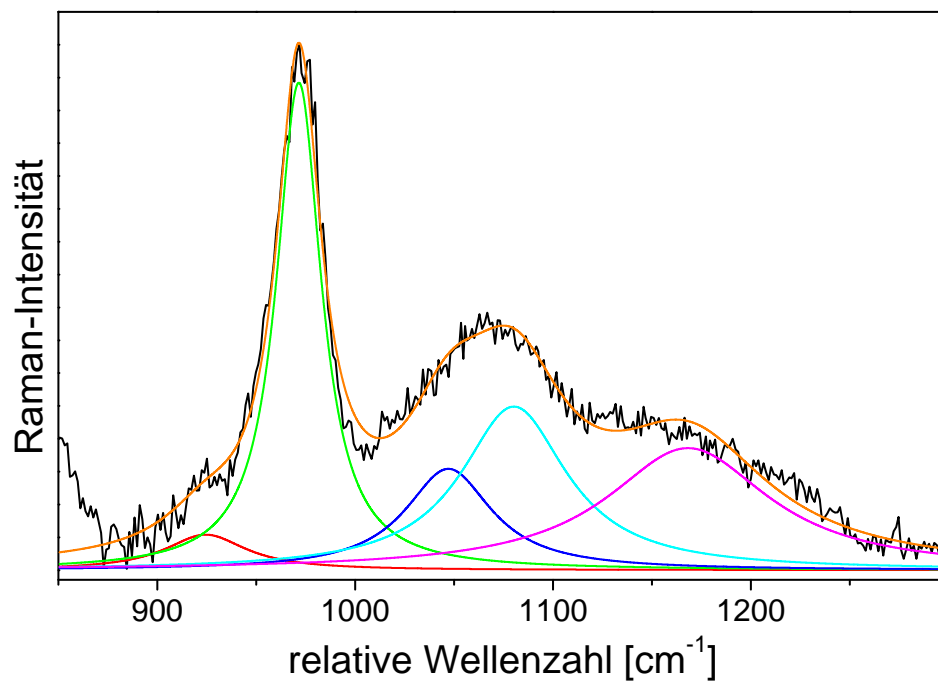


Abbildung A.22.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von $0,001 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

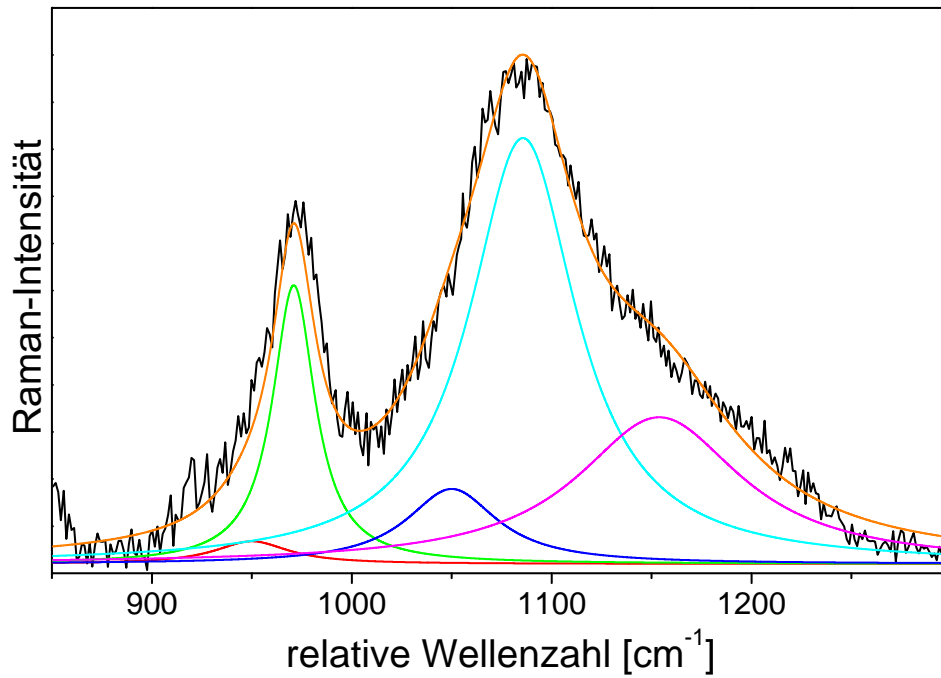


Abbildung A.23.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von $0,005 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

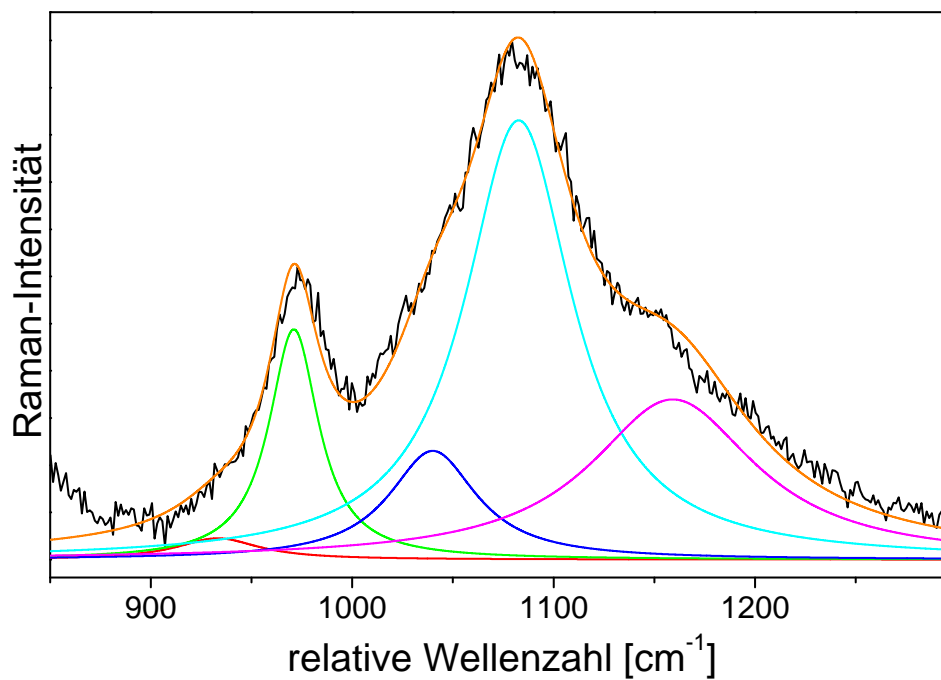


Abbildung A.24.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von $0,01 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

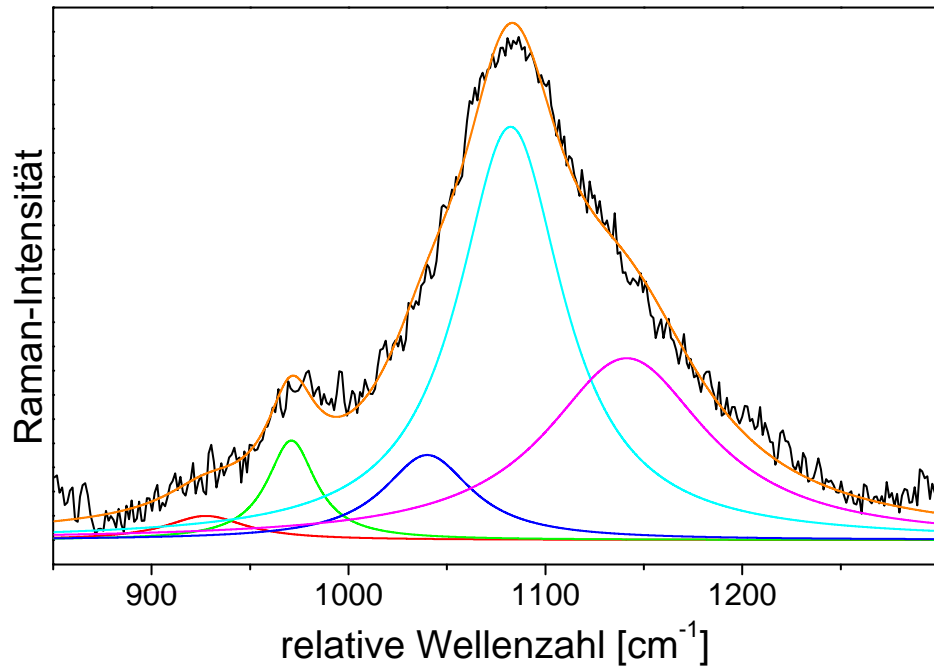


Abbildung A.25.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von $0,05 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

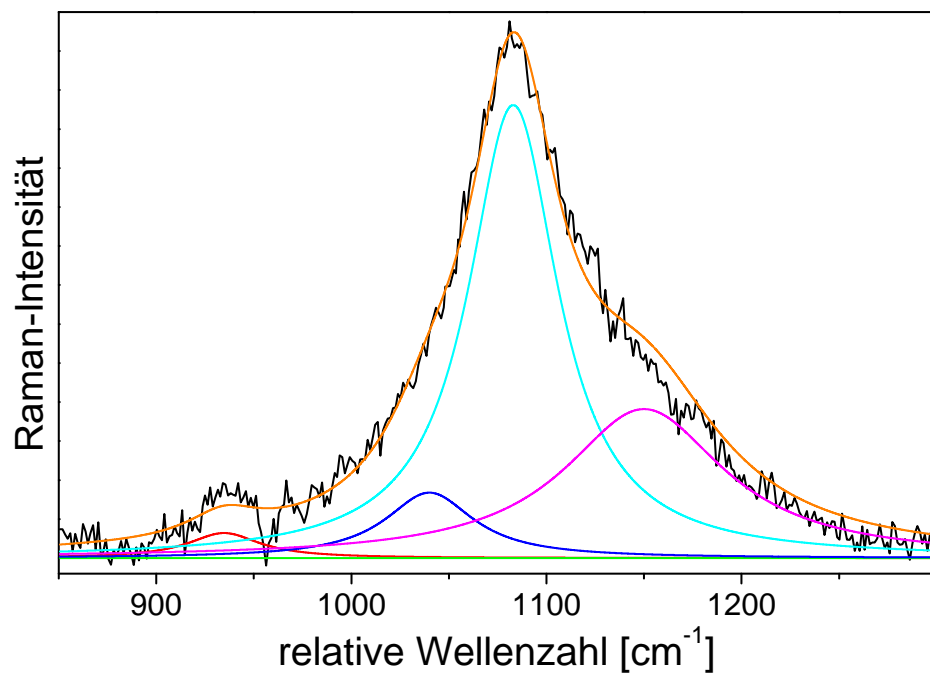


Abbildung A.26.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

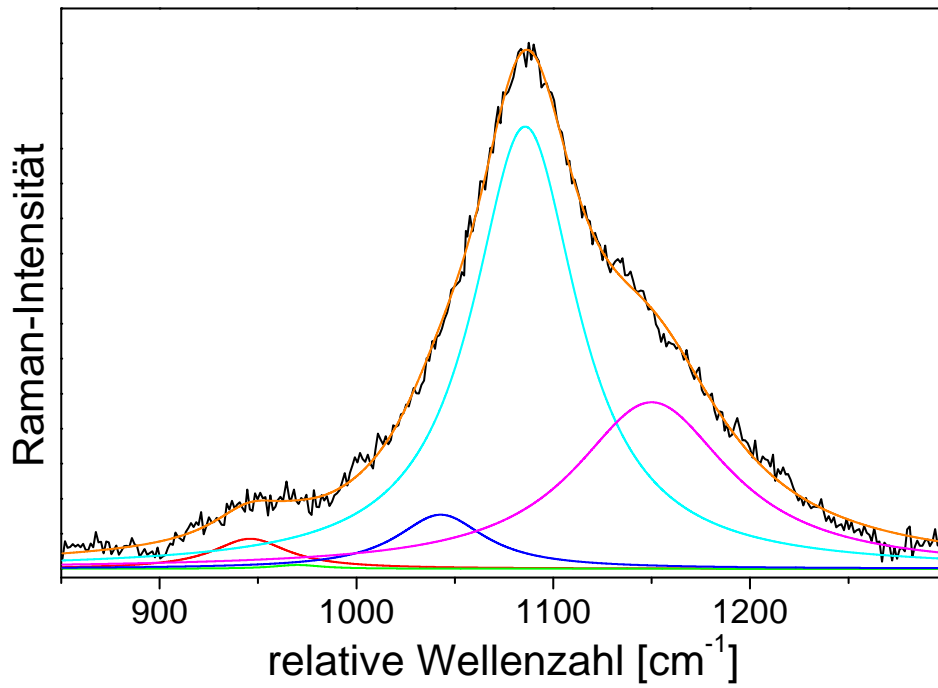


Abbildung A.27.: Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung der Oberflächensilanol-Gruppen	3
1.2. Verlauf der Hydroxyl-Dichten von SiO_2 in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur ^[4]	3
1.3. Schematische Darstellung der OH-Dichte in Abhängigkeit des Krümmungsradius	4
1.4. Struktur der Oberflächenspezies unter (a) hydratisierten und (b) dehydratisierten Bedingungen ^[2]	5
1.5. Schematische Darstellung der Strukturmodelle einer möglichen Titanoxid-Spezies	7
1.6. Schematische Darstellung der Titanperoxid-Komplexe ^[24]	8
2.1. Energieübergänge bei der Rayleigh- bzw. Raman-Streuung. Anmerkung: Die Abstände der elektronischen Grundzustände und der elektronisch angeregten Zustände sind nicht maßstabsgetreu.	12
2.2. IUPAC Klassifizierung von Adsorptionsisothermen ^[33]	14
2.3. Schematische Darstellung einer Multilayeradsorption, Porenkondensation und Hysterese einer zylindrischen Einzelpore ^[33]	17
2.4. Normalmoden des H_2O -Moleküls	20
2.5. Physikalische Darstellung (Feder/Masse) eines dreiatomigen Moleküls	22
2.6. Schematische Darstellung einer Systemverfeinerung	25
2.7. Atommodell des Vanadiumoxid(V)trichlorid-Moleküls	26
2.8. Atommodell des Moleküls $\text{OV}(-\text{O}-\text{Si})_3$	27
2.9. Abhängigkeit der Normalmoden vom Si-O-V-Winkel	29
2.10. Schematische Darstellung eines POSS-Moleküls	30
2.11. Phasenbeziehung der V-O-Si-Schwingungen der monomeren Spezies	33
2.12. Mögliche Phasenbeziehungen der V-O-Si-Schwingungen im Dimer	34
2.13. <i>In phase</i> -V-O-Si-Schwingung der dimeren Spezies	34
2.14. Phasenbeziehungen der terminalen Vanadylschwingungen im Dimer	35
3.1. Schematischer Aufbau des <i>in-situ</i> -UV-Raman-Experiments	36
3.2. Schematische Darstellung des Strahlengangs im Pumplaser und Ti:Sa-Laser und der frequenzvervielfachenden Einheit	37
3.3. Strahlführung innerhalb des Mikroskops und Einkopplung in das Spektrometer	38
3.4. Simulierte Temperaturverteilung unter stationären Bedingungen	39

3.5. <i>In situ</i> -Zelle unter Messbedingungen mit Objektiv und Kühlung (oberhalb der Zelle) und Translationstisch und Kühlung (unterhalb der Zelle). Die aktive Kühlung der Bauteile wird über eine Wasserkühlung der Kupferrohre sichergestellt.	40
3.6. Funktionsweise des Dreifach-Spektrometers mit detailliertem Strahlengang innerhalb der Einzelspektrometer	41
3.7. Schematische Darstellung der Datenaufnahmemodi des Dreifach-Spektrometers	42
3.8. Thermisches Rauschen der CCD-Kamera	44
3.9. Raman-Spektrum des Saphirglas-Fensters	45
3.10. Einfluss der Laserleistung auf das Raman-Spektrum ($\lambda = 280 \text{ nm}$) der dispersen Vanadiumoxid-Proben mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$. a) $\leq 1 \text{ mW}$, b) $1,6 \text{ mW}$, c) 5 mW , d) 11 mW . Die Spektren wurden auf die longitudinal-optische/transversal-optische Phononenschwingung des SiO_2 -Trägers bei 800 cm^{-1} normiert.	46
3.11. Einfluss einer Translation der <i>in situ</i> -Zelle auf das Raman-Spektrum ($\lambda = 280 \text{ nm}$) der dispersen Vanadiumoxid-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ unter a) dynamischen Bedingungen und b) statischen Bedingungen. Die Spektren wurden auf das Signal-Maximum bei 1035 cm^{-1} normiert.	48
3.12. UV-Vis-Spektrum einer dispersen Vanadiumoxid-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$. Die Resonanzverstärkung erfolgt z. B. durch gezielte Anregung nahe der elektronischen Übergänge im UV-Bereich. Die Linien markieren die Lage der Anregungswellenlänge bzgl. der Absorptionseigenschaften der Probe. Die Absorbanz ist gegeben durch $-\log(I/I_0)$. .	56
3.13. Raman-Spektrum einer dispersen Vanadiumoxid-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge a) 280 nm , b) $217,5 \text{ nm}$, c) 210 nm d) $514,5 \text{ nm}$. Mit * markierte Signale können durch die optischen Komponenten erzeugte Artefakte zugeordnet werden.	56
3.14. Peakfitanalyse von sechs Lorentz-förmigen Peaks bei $(930 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(978 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, $(1020 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(1035 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(1065 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ sowie $(1150 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$	58
3.15. Experimenteller Aufbau für die UV-Vis-Spektroskopie	60
3.16. Berechnung der Kantenenergie am Beispiel einer dispersen Vanadiumoxid-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$	61

4.1. UV-Vis-Spektren der hydratisierten V_xO_y /SBA-15-Oberflächenspezies: a) $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ b) $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ c) $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ d) $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$ e) $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$. Rechts oben in der Abbildung ist eine vergrößerte Ansicht der Proben c–e dargestellt. Das mit * markierte Artefakt kann der Apparatur zugewiesen werden.	65
4.2. UV-Vis-Spektrum der dehydratisierten V_xO_y /SBA-15-Proben. a) $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ b) $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ c) $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ d.) $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$. Die UV-Vis-Messdaten sind in der Teilabbildung rechts oben in energetischen Einheiten $(F(R_\infty)h \cdot \nu)^{0.5}$ als Funktion der Photonenenergie $h \cdot \nu$ aufgetragen. Das mit * markierte Artefakt kann der Apparatur zugeordnet werden.	66
4.3. Anzahl der V-O-V-Bindungen als Funktion der Bandkantenenergie (E_g) ausgewählter Referenzmaterialien sowie der dispersen Vanadiumoxid-Proben	67
4.4. FT-IR-Spektren von V_xO_y /SBA-15 mit einer Beladungsdichte von (a) $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ und (b) reinem SBA-15 unter dehydratisierten Bedingungen	69
4.5. UV-Raman-Spektren der V_xO_y /SBA-15-Proben unter hydratisierten Bedingungen: a) 0 Vnm^{-2} , b) $0,00001 \text{ Vnm}^{-2}$, c) $0,00005 \text{ Vnm}^{-2}$, d) $0,0001 \text{ Vnm}^{-2}$, e) $0,0005 \text{ Vnm}^{-2}$, f) $0,001 \text{ Vnm}^{-2}$, g) $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$, h) $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$, i) $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$, j) $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$, k) $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$	70
4.6. Entwicklung der Raman-Banden bei $910, 956, 978$ und 1035 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Beladungsdichte ($0\text{--}0,005 \text{ Vnm}^{-2}$). Rechts oben: Entwicklung der Raman-Banden für alle Beladungsdichten	72
4.7. Graphische Auftragung der Flächen der berechneten Banden in Abhängigkeit der Beladungsdichte a) Fundamentalschwingungen b) Obertonschwingungen	75
4.8. UV-Raman-Spektren der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen: a) 0 Vnm^{-2} , b) $0,0001 \text{ Vnm}^{-2}$, c) $0,001 \text{ Vnm}^{-2}$, d) $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$, e) $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$, f) $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$, g) $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$, h) $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$	78
4.9. Auftragung der Flächen der gefitteten Signale in Abhängigkeit der Beladungsdichte im Bereich der Fundamentalschwingungen (a) und der Obertonschwingungen (b).	81
4.10. UV-Vis-Absorptionsspektren ausgewählter Ti_xO_y /SBA-15-Proben unter (de-)hydratisierten Bedingungen: 1a) $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$ hydratisiert, 1b) $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$ dehydratisiert, 2a) $0,05 \text{ Ti nm}^{-2}$ hydratisiert, 2b) $0,05 \text{ Ti nm}^{-2}$ dehydratisiert, 3a) $0,001 \text{ Ti nm}^{-2}$ hydratisiert, 3b) $0,001 \text{ Ti nm}^{-2}$ dehydratisiert. Unterhalb von 200 nm sind werden Signale aufgrund der technischen Limitierung des Spektrometers in der Auswertung der Daten nicht mehr berücksichtigt.	85

4.11. UV-Vis-Absorptionsspektren der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben a) $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$, b) $0,1 \text{ Ti nm}^{-2}$, c) $0,05 \text{ Ti nm}^{-2}$, d) $0,01 \text{ Ti nm}^{-2}$, e) $0,005 \text{ Ti nm}^{-2}$, f) $0,001 \text{ Ti nm}^{-2}$. Rechts oben in der Abbildung: Auftragung $F(R) \cdot h\nu$ in Abhängigkeit von $h\nu$	86
4.12. FT-IR-Spektren von (a) reinem SBA-15 sowie (b) getragenen SBA-15 mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen	89
4.13. UV-Raman-Spektrum der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben in Abhängigkeit von der Beladungsdichte: a) SiO_2 , b) $0,001 \text{ Ti nm}^{-2}$, c) $0,005 \text{ Ti nm}^{-2}$, d) $0,01 \text{ Ti nm}^{-2}$, e) $0,05 \text{ Ti nm}^{-2}$, f) $0,1 \text{ Ti nm}^{-2}$, g) $0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$	90
4.14. UV-Raman-Spektren der $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Proben in Abhängigkeit von der Beladungsdichte $0\text{--}0,7 \text{ Ti/nm}^2$	91
4.15. Flächen der Signale aus der Linienprofilanalyse in Abhängigkeit von der Beladungsdichte: a) Gesamtübersicht $0\text{--}0,7 \text{ Ti nm}^{-2}$, b) Übersicht der dispersen Beladungsdichten $0\text{--}0,05 \text{ Ti nm}^{-2}$	93
5.1. Atommodell der unhydroxylierten monomeren Oberflächenspezies	98
5.2. Atommodell der hydroxylierten monomeren Oberflächenspezies	99
5.3. Atommodell der unhydroxylierten dimeren Oberflächenspezies	100
5.4. Atommodell der hydroxylierten dimeren Oberflächenspezies	101
5.5. Position der Normalmoden in Abhängigkeit der Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ für das unhydroxylierte Monomer	102
5.6. Position der Raman-Banden in Abhängigkeit der Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ für das hydroxylierte Monomer	104
5.7. Variation der Anzahl der ankernden V-O-Si-Bindungen. Hierbei entspricht $f(\text{V-O}) = 0 \text{ m dyn Å}^{-1}$ einer Adaptierung mit zwei V-O-Si-Bindungen (mo- nomere, unhydroxylierte Spezies, die nur mit zwei ankernden V-O-Si- Bindungen an das POSS-Gerüst verbunden ist), $f(\text{V-O}) = 4,5 \text{ m dyn Å}^{-1}$ entspricht einer vollständigen Adaptierung mit drei V-O-Si-Bindungen (monomere, unhydroxylierte Spezies, die mit drei ankernden V-O-Si- Bindungen an das POSS-Gerüst verbunden ist). Hinweis: Es wurde keine Zuordnung der Normalmoden unternommen, da sich der Charakter der Schwingung mit zunehmender Kraftkonstante ändert. Zur besseren Über- sicht ist lediglich eine Auswahl an Normalmoden dargestellt.	106
5.8. Oberflächenmodelle zur Simulation des Einflusses einer Hydroxylierung der monomeren Spezies auf die Normalmoden der Oberflächenspezies . .	107
5.9. Einfluss der Hydroxyl-Gruppe auf den Charakter einer Schwingung	109

5.10. Einfluss der Kraftkonstante $f(\text{V}=\text{O})$ auf die Lage der charakteristischen Raman-Banden des (a) unhydroxylierten Monomers sowie des (b) hydroxylierten Monomers. Hinweis: Zur besseren Übersicht wird nur eine Auswahl an Normalmoden der Modelle dargestellt.	110
5.11. Zusammenfassung der berechneten Normalmoden der unhydroxylierten und hydroxylierten monomeren Spezies	112
5.12. Position der Normalmoden in Abhängigkeit der Kraftkonstante $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ für das unhydroxylierte Dimer. Hinweis: Aus Gründen der besseren Übersicht werden nur relevante Eigenmoden dargestellt.	116
5.13. Position der Bande in Abhängigkeit der Anbindung an den SiO_2 -Träger . .	118
5.14. Position der Normalmoden in Abhängigkeit der ankernden V-O-Si-Bindungen	119
5.15. Einfluss der Kraftkonstante $f(\text{V}=\text{O})$ auf die Position der charakteristischen Normalmoden. Hinweis: Aus Gründen der besseren Übersicht ist nur eine Auswahl signifikanter Normalmoden der Modelle dargestellt	122
5.16. Zusammenfassung der berechneten Normalmoden der Modelle für die unhydroxylierte und hydroxylierte dimere Oberflächenspezies	124
5.17. Atommodelle der monomeren Titanoxid-Oberflächenspezies	128
5.18. Berechnete Position der Normalmoden in Abhängigkeit von der Anbindung an den SiO_2 -Träger. Hinweis: Aus Gründen der Übersicht ist lediglich eine Auswahl an Normalmoden dargestellt.	129
5.19. Berechnete Position der Normalmoden in Abhängigkeit der ankernden Ti-O-Si-Bindungen. Hinweis: Aus Gründen der Übersicht ist lediglich eine Auswahl an Normalmoden dargestellt.	131
5.20. Berechnete Position der Normalmoden in Abhängigkeit von der Hydroxyl-Gruppe	132
5.21. Zusammenfassung der berechneten Raman-Banden der unhydroxylierten und hydroxylierten monomeren Spezies	134
6.1. Zuordnung der Normalmoden für die Modelle der monomeren Oberflächenspezies	146
6.2. Zuordnung der Normalmoden für die Modelle der dimeren Oberflächenspezies	147
6.3. Graphische Zusammenfassung der experimentellen Daten und der Simulationen der Modelle für die Vanadiumoxid-Oberflächenspezies. Orange unterlegte Bereiche stellen die Ergebnisse der Linienprofilanalyse der experimentellen Daten dar.	148

6.4. Vorgeschlagene Struktur der dispersen Vanadiumoxid-Oberflächenspezies unter hydratisierten Bedingungen	152
6.5. Schematische Darstellung der dispersen Vanadiumoxid-Oberflächenspezies unter dehydratisierten Bedingungen	155
6.6. Graphische Zusammenfassung der experimentellen Daten und der Simulationen der Modelle für die Titanoxid-Oberflächenspezies. Orange unterlegte Bereiche stellen die Ergebnisse der Linienprofilanalyse der experimentellen Daten dar.	161
6.7. Schematische Darstellung der dispersen Titanoxid-Oberflächenspezies. Hinweis: Strukturvorschlag 3 resultiert aus experimentellen UV-Raman-Daten an einem modifizierten TS-1-System nach Li et. al. ^[105]	164
A.1. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Bornitrid-Probe mit einer Breite des Eintrittsspalts von 200 μm	170
A.2. Ergebnisse der Linienprofilanalyse von reinem SBA-15 unter hydratisierten Bedingungen	171
A.3. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,00001 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen .	171
A.4. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,00005 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen .	172
A.5. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,0001 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen . .	172
A.6. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,0005 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen . .	173
A.7. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,001 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen . . .	173
A.8. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,005 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen . . .	174
A.9. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,01 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen	174
A.10. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,05 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen	175
A.11. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,1 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen	175
A.12. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der $\text{V}_x\text{O}_y/\text{SBA-15}$ -Probe mit einer Beladungsdichte von 0,7 Vnm^{-2} unter hydratisierten Bedingungen	176
A.13. Ergebnisse der Linienprofilanalyse von reinem SBA-15 unter dehydratisierten Bedingungen	177

A.14.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,0001 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen .	177
A.15.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,0001 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen .	178
A.16.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,005 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen .	178
A.17.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,01 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen . .	179
A.18.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,05 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen . .	179
A.19.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen . . .	180
A.20.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der V_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Vnm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen . . .	180
A.21.Ergebnisse der Linienprofilanalyse von reinem SBA-15 unter hydratisierten Bedingungen	181
A.22.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Ti_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,001 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen .	181
A.23.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Ti_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,005 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen .	182
A.24.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Ti_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,01 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen . .	182
A.25.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Ti_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,05 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen . .	183
A.26.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Ti_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,1 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen . . .	183
A.27.Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Ti_xO_y /SBA-15-Probe mit einer Beladungsdichte von $0,7 \text{ Tinm}^{-2}$ unter dehydratisierten Bedingungen . . .	184

Tabellenverzeichnis

1.1. Übersicht ausgewählter Katalysatorsysteme, modifiziert nach Hess und Schlögl ^[2]	1
2.1. Normalmoden des O=V(-Cl) ₃ -Modells. Einheiten in cm ⁻¹	26
2.2. Kraftkonstanten des O=V(-Cl) ₃ -Modells. Einheiten in mdynÅ ⁻¹	27
2.3. Raman-Moden des O=V-(O-Si) ₃ -Modells. Einheiten in cm ⁻¹	28
2.4. Werte der Kraftkonstanten des Modells. Einheiten in mdynÅ ⁻¹	28
2.5. Zuordnung der Normalmoden des POSS-Moleküls	31
3.1. Einfluss der Laserleistung auf die Linienbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) der charakteristischen Schwingungen. Einheiten der Linienbreiten und Signalpositionen in cm ⁻¹	47
3.2. Einfluss einer Translation der Probe auf die Halbwertsbreiten der gefitteten Peaks des Raman-Spektrums. Einheiten der Linienbreiten und Signalpositionen in cm ⁻¹	49
3.3. Einfluss der Öffnung des Eintrittsspalts in das Spektrometer auf die Linienbreite des Raman-Spektrums. Einheiten der Linienbreiten (FWHM) und Peakposition der E _{2g} Phononenmode in cm ⁻¹	50
3.4. Häufig verwendete spektroskopische Methoden und ihre Möglichkeiten zur Charakterisierung der Vanadiumoxid-Oberflächenspezies	52
3.5. Vergleich derzeitig verfügbarer Raman-Systeme	54
4.1. Übersicht der BET-Oberfläche, des Porendurchmesser sowie des Porenvolumens gemäß der Stickstoff-Adsorptions-/Desorptionsmessung	64
4.2. Aus den UV-Vis-Messdaten bestimmten Bandkantenenergien der Proben mit einer Beladungsdichte von 0,7 Vnm ⁻² , 0,1 Vnm ⁻² , 0,05 Vnm ⁻² sowie 0,01 Vnm ⁻²	67
4.3. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter hydratisierten Bedingungen	74
4.4. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Fundamentalschwingungen und Obertonschwingungen der dispersen Vanadiumoxid-Proben unter dehydratisierten Bedingungen	80
4.5. Bandkantenenergien der Ti _x O _y /SBA-15-Proben in eV	87
4.6. Ergebnisse der Linienprofilanalyse der Ti _x O _y -Proben	92

5.1. Kraftkonstanten für die unhydroxylierte monomere VO_x/POSS -Spezies. Die Einheiten der Kraftkonstanten sind in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$ angegeben.	98
5.2. Prozentuale Anteile der Kraftkonstanten an den Normalmoden der unhydroxylierten Spezies. Die Werte für die im Modell verwendeten Kraftkonstanten sind $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}} = 4,1 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{Si-O})_{\text{V-O-Si}} = 4,14 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{V-O}) = 4,6 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{V=O}) = 7,56 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$. Die relativen Wellenzahlen sind in cm^{-1} angegeben.	103
5.3. Einfluss der Hydroxyl-Gruppe auf die Position und den Charakter der Normalmoden. Die relativen Wellenzahlen der Normalmoden sind in Klammern und in der Einheit cm^{-1} angegeben	108
5.4. Werte der in den Simulationen verwendeten Kraftkonstanten der monomeren Oberflächenspezies in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$	112
5.5. Prozentuale Anteile der Kraftkonstanten an Normalmoden des unhydroxylierten Dimers. Werte der Kraftkonstanten für die in der Tabelle dargestellten prozentualen Anteile der Normalmoden: $f(\text{V=O}) = 7,56 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{V-O}) = 4,6 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{V-O})_{\text{V-O-V}} = 4,27 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{Si-O})_{\text{V-O-Si}} = 4,14 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$, $f(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}} = 4,1 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$. Die spektrale Position der Normalmoden sind in cm^{-1} angegeben	117
5.6. Einfluss der ankernden V-O-Si-Bindungen auf die Lage (in Klammern) und auf die Zuordnung der Normalmoden	121
5.7. Zusammenfassung der für die Simulation verwendeten Kraftkonstanten. Die Kraftkonstanten werden in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$ angegeben	123
5.8. Verwendete Kraftkonstanten für die Modelle der monomeren Titanoxid-Spezies in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$	128
5.9. Prozentuale Anteile der Kraftkonstanten an den Raman-Banden der monomeren Titanoxid-Spezies am Beispiel des Modells mit einer Hydroxyl-Gruppe. Der Wert der Kraftkonstanten für die in der Tabelle dargestellten Normalmoden beträgt $4,1 \text{ mdyn}\text{\AA}^{-1}$	130
5.10. Zusammenfassung der für die Simulation verwendeten Kraftkonstanten. Die Kraftkonstanten sind in $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$ angegeben	133

Publikationen

Wissenschaftliche Artikel

In situ diagnostics of catalytic materials using tunable confocal Raman spectroscopy

D.Nitsche; C.Hess in *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44, 1733

Normal mode analysis of silica-supported vanadium oxide catalysts: Comparison of theory with experiment

D.Nitsche; C.Hess in *Catalysis Communications*, 2014, 52, 40-44

New insight into the structure of dispersed titania by combining normal-mode analysis with experiment

D.Nitsche; C.Hess in *Catalysis Science & Technology*, eingereicht

Poster

In situ-UV-Raman-Spektroskopie an mesoporösem V_xO_y -SBA-15

D.Nitsche, C.Hess; 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 14.03.-16.03.2012

In situ UV-Raman Spectroscopy and Force Field Analysis on V_xO_y /SBA-15

D.Nitsche, C.Hess; 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 13.03.-15.03.2013

UV Raman Spectroscopy and Force Field Analysis of Silica Supported Vanadium Oxide Catalysts

D.Nitsche, C.Hess; Bunsentagung 2013, Karlsruhe, 09.05.-11.05.2013

In situ UV-Raman Spectroscopy and Force Field Analysis on V_xO_y /SBA-15

D.Nitsche, C.Hess; 23rd North American Meeting, Louisville, KY, USA, 02.06.-07.06.2013

Vibrational spectroscopy meets theory: new insights in the structure of dispersed vanadia and titania

D.Nitsche, C.Hess; 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 12.03.-14.03.2014



Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: David Nitsche
Geburtsdatum/-ort: 24.08.1984 in Rüsselsheim
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

Seit 10/2010 Promotion, Technische Universität Darmstadt
Thema: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Schwingungsstruktur an dispersem Vanadium- und Titanoxid

08/2009-08/2010 Master-Studium, Mechanical Engineering, Colorado State University, CO, USA
Thema: Synthesis and Characterization of Metal Hydrides for Hydrogen Technology

02/2009-08/2009 Master-Studium, Angewandte Physik, FH Wiesbaden

10/2006-02/2009 Bachelor-Studium, Physikalische Technik, FH Wiesbaden
Thema: Development of an optical Sensor

02/2005-02/2006 Bachelor-Studium, Physik, Technische Universität Darmstadt

06/2004-02/2005 Zivildienst, St. Christophorus, Rüsselsheim

08/1995-06/2004 Max-Planck-Gymnasium, Rüsselsheim

Mainz, 31. Oktober 2014

David Nitsche



David Nitsche
Wallaustraße 96
55118 Mainz

31. Oktober 2014

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

David Nitsche



David Nitsche
Wallaustraße 96
55118 Mainz

31. Oktober 2014

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

David Nitsche



Literaturverzeichnis

- [1] R. K. Grasselli. Advances and Future Trends in Selective Oxidation and Ammoxidation Catalysis. *Catalysis Today*, 49(1-3):141–153, 1999.
- [2] C. Hess and R. Schloegl. *Nanostructured Catalysis - Selective Oxidations*. RSC, Cambridge, 2011.
- [3] G. Ertl, D. Prigge, R. Schloegl, and M. Weiss. Surface Characterization of Ammonia-Synthesis Catalysts. *Journal of Catalysis*, 79(2):359–377, 1983.
- [4] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, and K.C. Vrancken. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, volume 93 of *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [5] Armistea, C. and Tyler, A. J. and Hambleto, F. and Mitchell, S. A. and Hockey, J. A. Surface hydroxylation of silica. *Journal of Physical Chemistry*, 73(11):3947, 1969.
- [6] R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, and S. E. Pratsinis. OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir*, 19(1):160–165, 2003.
- [7] G. E. Kellum and R. C. Smith. Determination of Water Silanol and Strained Siloxane on Silica Surfaces. *Analytical Chemistry*, 39(3):341, 1967.
- [8] J. J. Fripiat, A. Leonard, and J.B. Uytterho. Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas: Lewis and Bronsted Acid Sites. *Journal of Physical Chemistry*, 69(10):3274, 1965.
- [9] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, and S. H. Joo. Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized using MCM-48 Silicas as Templates. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(33):7960–7968, 2000.
- [10] B. Jonson, B. Rebenstorf, R. Larsson, and S. L. T. Andersson. Activity Measurements and Spectroscopic Studies on the Catalytic-Oxidation of Toluene over Vanadium-Oxides Supported on Silica-Alumina Coke. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 84:3363–3376, 1988.
- [11] G. T. Went, S. T. Oyama, and A. T. Bell. Laser Raman-Spectroscopy of Supported Vanadium-Oxide Catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 94(10):4240–4246, 1990.

-
- [12] R. Chlosta, G. Tzolova-Mueller, R. Schloegl, and C. Hess. Nature of dispersed Vanadium Oxide: Influence of the Silica Support Structure and Synthesis Methods. *Catalysis Science and Technology*, 1(7):1175–1181, 2011.
- [13] Z. Wu, S. Dai, and S. H. Overbury. Multiwavelength Raman Spectroscopic Study of Silica-Supported Vanadium Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1):412–422, 2010.
- [14] M. Schraml-Marth, A. Wokaun, M. Pohl, and H.-L. Krauss. Spectroscopic Investigation of the Structure of Silica-Supported Vanadium Oxide Catalysts at Submonolayer Coverages. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(16):2635–2646, 1991.
- [15] P. E. Sinclair and C. R. A. Carlow. Quantum Chemical Study of the Mechanism of Partial Oxidation Reactivity in Titanosilicate Catalysts: Active Site Formation, Oxygen Transfer, and Catalyst Deactivation. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(7):1084–1095, 1999.
- [16] G. Sankar, F. Rey, J. M. Thomas, G. N. Greaves, A. Corma, B. R. Dobson, and A. J. Dent. Probing Active-Sites in Solid Catalysts for the Liquid-Phase Epoxidation of Alkenes. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 19:2279–2280, 1994.
- [17] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, and J. M. Thomas. Heterogeneous Catalysts Obtained by Grafting Metallocene Complexes onto Mesoporous Silica. *Nature*, 378(6553):159–162, 1995.
- [18] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, and J. Perezpariente. The State of Ti in Titanoaluminosilicates Isomorphous with Zeolite-Beta. *Journal of the American Chemical Society*, 115(25):11806–11813, 1993.
- [19] C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Vlaic, G. Tozzola, G. Petrini, and A. Carati. XAFS-, IR-, Raman- and UV-Vis Characterization of framework Ti(IV)-Species in Ti-Silicalites. *Journal De Physique IV*, 7(C2):851–853, 1997.
- [20] C. Li. Identifying the Isolated Transition Metal Ions/Oxides in Molecular Sieves and on Oxide Supports by UV-Resonance Raman Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 216(1-2):203–212, 2003.
- [21] C. S. Guo, K. Hermann, M. Haevecker, A. Trunschke, and R. Schloegl. Silica-Supported Titania Species: Structural Analysis from Quantum Theory and X-ray Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(42):22449–22457, 2012.
-

-
- [22] G. N. Vayssilov and R. A. van Santen. Catalytic Activity of Titanium Silicalites- A DFT Study. *Journal of Catalysis*, 175(2):170–174, 1998.
- [23] P. E. Sinclair, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, and T. Maschmeyer. Computational and EXAFS Study of the Nature of the Ti(IV) Active Sites in Mesoporous Titanosilicate Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(21):4232–4237, 1997.
- [24] C. M. Barker, D. Gleeson, N. Kaltsoyannis, C. R. A. Catlow, G. Sankar, and J. M. Thomas. On the Structure and Coordination of the oxygen-donating Species in Ti up arrow MCM-41/TBHP Oxidation Catalysts: A Density Functional Theory and EXAFS Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(7):1228–1240, 2002.
- [25] P. E. Sinclair and C. R. A. Catlow. On the Formation of Fitanyl (Ti=O) Groups in Mesoporous and Microporous Titanosilicate catalysts: A Computational Study. *Chemical Communications*, 19:1881–1882, 1997.
- [26] A. Danon, P. C. Stair, and E. Weitz. Mechanistic and Adsorption Studies of Relevance to Photocatalysts on Titanium Grafted Mesoporous Silicalites. *Catalysis Letters*, 141(8):1057–1066, 2011.
- [27] V. I. Avdeev and V. N. Parmon. Oxidation of Formaldehyde to Formic Acid over V_2O_5/TiO_2 Catalysts: A DFT Analysis of the Molecular Reaction Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(7):2873–2880, 2009.
- [28] N. Magg, B. Immaraporn, J. B. Giorgi, T. Schroeder, M. Baeumer, J. Doebler, Z. Wu, E. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, P. C. Stair, J. Sauer, and H.-J. Freund. Vibrational Spectra of Alumina- and Silica-Supported Vanadia Revisited: An Experimental and Theoretical Model Catalyst Study. *Journal of Catalysis*, 226(1):88–100, 2004.
- [29] C. Moisii, L. J. van de Burgt, and A. E. Stiegman. Resonance Raman Spectroscopy of Discrete Silica-Supported Vanadium Oxide. *Chem. Mater.*, 20(12):3927–3935, 2008.
- [30] G. Ricchiardi, A. Damin, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spano, F. Rivetti, and A. Zecchina. Vibrational Structure of Titanium Silicate Catalysts. A Spectroscopic and Theoretical Study. *Journal of the American Chemical Society*, 123(46):11409–11419, 2001.
- [31] D. A. Long. *The Raman Effekt- A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley and Sons Ltd., West Sussex, 2002.

-
- [32] R. L. Mc Creery. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. Wiley and Sons, Weinheim, 2000.
- [33] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [34] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular Vibrations- The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [35] H. Siebert. Kraftkonstante und Strukturchemie. Ueber die Verwendung der molekularen Kraftkonstanten zu strukturchemischen Aussagen. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 273(3-5):170–182, 1953.
- [36] H. Miyaoka, K. Hasebe, M. Sawada, H. Sano, H. Mori, G. Mizutani, S. Ushioda, N. Otsuka, and M. Terano. Raman Spectrum and Normal Mode Analysis of Alpha-TiCl₃. *Vibrational Spectroscopy*, 17(2):183–186, 1998.
- [37] S. P. So. Normal Coordinate Analysis of Vanadium Oxytrihalides in Urey-Bradley Force-Field. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Frankfurt*, 97(1-2):47–53, 1975.
- [38] A. E. Stiegman. Comment on Multiwavelength Raman Spectroscopic Study of Silica-Supported Vanadium Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(21):10917–10924, 2011.
- [39] X. Rozanska, R. Fortrie, and J. Sauer. Oxidative Dehydrogenation of Propane by Monomeric Vanadium Oxide Sites on Silica Support. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(16):6041–6050, 2007.
- [40] F. L. Galeener and M. F. Thorpe. Rings in Central-Force Network Dynamics. *Physical Review B*, 28(10):5802–5813, 1983.
- [41] P. N. Sen and M. F. Thorpe. Phonons in AX₂ Glasses: From Molecular to Band-like Modes. *Physical Review B*, 15(8):4030–4038, 1977.
- [42] J. N. J. van Lingen, O. L. J. Gijzeman, R. W. A. Havenith, and J. H. van Lenthe. Determining the Structure of Silica-Supported Monomeric Vanadium Oxide Catalysts Based on Synthesis Method and Spectral Data from Theoretical Calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(19):7071–7077, 2007.
- [43] C. Ohde, M. Brandt, C. Limberg, J. Dobler, B. Ziemer, and J. Sauer. V₂O₅/SiO₂ Surface Inspired, Silsesquioxane-derived Oxovanadium Complexes and their Properties. *Dalton Transactions*, 0(3):326–331, 2008.

-
- [44] E. Hering and R. Martin. *Photonik-Grundlagen, Technologie und Anwendung*. Springer, Berlin, 2006.
- [45] A. Aminzadeh and H. Sarikhani-Fard. Raman Spectroscopic Study of Ni/Al₂O₃ Catalyst. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(7-8):1386–1425, 1999.
- [46] D. Nitsche and C. Hess. In situ-Diagnostics of Catalytic Materials using Tunable Confocal Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(12):1733–1738, 2013.
- [47] T. Sundius. Computer Fitting of Voigt Profiles to Raman Lines. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1(5):471–488, 1973.
- [48] R. J. Nemanich, S. A. Solin, and R. M. Martin. Light-Scattering Study of Boron-Nitride Micro-Crystals. *Physical Review B*, 23(12):6348–6356, 1981.
- [49] G. Du, S. Lim, M. Pinault, C. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, and G. L. Haller. Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of highly dispersed Vanadium grafted SBA-15 Catalyst. *Journal of Catalysis*, 253(1):74–90, 2008.
- [50] W. N. Delgass. *Spectroscopy in Heterogenous Catalysis*. Academic Press, New York, 1979.
- [51] F. Dalannay. *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Dekker, New York, 1984.
- [52] J. H. Niemantsverriet. *Spectroscopy in Catalysis- An Introduction*. VCH, Weinheim, 1993.
- [53] I. E. Wachs. *Characterization of catalytic Materials*. Butterworths-Heineman, New York, 1992.
- [54] B. M. Weckhuysen. Snapshots of a Working Catalyst: Possibilities and Limitations of in situ Spectroscopy in the Field of Heterogeneous Catalysis. *Chemical Communications*, (2):97–110, 2002.
- [55] T. Gross, L. Giebeler, and C. Hess. Novel in Situ-Cell for Raman Diagnostics of Lithium-Ion Batteries. *Review of Scientific Instruments*, 84(7), 2013.
- [56] H. Kim, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne, and P. C. Stair. Resonance Raman and Surface- and Tip-enhanced Raman Spectroscopy Methods to Study Solid Catalysts and Heterogeneous Catalytic Reactions. *Chemical Society Reviews*, 39(12):4820–4844, 2010.

-
- [57] A. Y. Hirakawa and M. Tsuboi. Molecular Geometry in an Excited Electronic State and a Preresonance Raman Effect. *Science*, 188(4186):359–361, 1975.
- [58] C. Hess, J. D. Hoefelmeyer, and T. D. Tilley. Spectroscopic Characterization of Highly Dispersed Vanadia Supported on SBA-15. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(28):9703–9709, 2004.
- [59] D. S. H. Sam, V. Soenen, and J. C. Volta. Oxidative Dehydrogenation of Propane over V-Mg-O Catalysts. *Journal of Catalysis*, 123(2):417–435, 1990.
- [60] Krishnam.N and C. Calvo. Refinement of Structure of $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$. *Canadian Journal of Chemistry*, 49(10):1629, 1971.
- [61] M. Nabavi, F. Taulelle, C. Sanchez, and M. Verdaguer. XANES and V-51 NMR-Study of Vanadium Oxygen Compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(12):1375–1382, 1990.
- [62] F. Marumo, M. Isobe, S. Iwai, and Y. Kondo. Alpha Form of Sodium Metavanadate. *Acta Crystallographica, Section B (Structural Crystallography and Crystal Chemistry)*, 30:1628–1630, 1974.
- [63] H. S. Kim and P. C. Stair. Resonance Raman Spectroscopic Study of Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalysts with 220 and 287 nm Excitation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(16):4346–4355, 2009.
- [64] C. Moisii, M. D. Curran, L. J. van de Burgt, and A. E. Stiegman. Raman Spectroscopy of Discrete Silica Supported Vanadium Oxide: Assignment of Fundamental Stretching Modes. *Journal of Materials Chemistry*, 15(34):3519–3524, 2005.
- [65] I. E. Wachs. Catalysis Science of Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Dalton Transactions*, 42(33):11762–11769, 2013.
- [66] H. Launay, S. Loridant, A. Pigamo, J. L. Dubois, and J. M. M. Millet. Vanadium Species in New Catalysts for the SelectiveOoxidation of Methane to Formaldehyde: Specificity and Molecular Structure Dynamics with Water. *Journal of Catalysis*, 246(2):390–398, 2007.
- [67] Y. Borodko, J. W. Ager, G. E. Marti, H. Song, K. Niesz, and G. A. Somorjai. Structure Sensitivity of Vibrational Spectra of Mesoporous Silica SBA-15 and Pt/SBA-15. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(37):17386–17390, 2005.
- [68] X. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen, and I. E. Wachs. In Situ Spectroscopic Investigation of Molecular Structures of Highly Dispersed Vanadium Oxide on Silica
-

under Various Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52):10842–10852, 1998.

- [69] E. L. Lee and I. E. Wachs. In Situ-Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO₂ Supported Surface Metal Oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(39):14410–14425, 2007.
- [70] Z. Wu, S. Dai, and S. H. Overbury. Reply to Comment on Multiwavelength Raman Spectroscopic Study of Silica-Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(21):10925–10928, 2011.
- [71] A. C. Albrecht. Theory of Raman Intensities. *Journal of Chemical Physics*, 34(5):1476, 1961.
- [72] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schloegl, and C. Hess. Pore Structure and Surface Area of Silica SBA-15: Influence of Washing and Scale-up. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2:110–118, 2011.
- [73] M. Baltes, K. Cassiers, P. Van Der Voort, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, and E. F. Vansant. MCM-48-Supported Vanadium Oxide Catalysts, prepared by the Molecular Designed Dispersion of VO(acac)₂: A detailed Study of the highly reactive MCM-48 surface and the structure and activity of the deposited VO_x. *Journal of Catalysis*, 197(1):160–171, 2001.
- [74] U. Scharf, M. Schraml-Marth, A. Wokaun, and A. Baiker. Comparison of Grafted Vanadia Species on ZrO₂, TiO₂, SiO₂ and TiO₂/SiO₂ Mixed Oxides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(19):3299–3307, 1991.
- [75] G. Busca, G. Ramis, J. M. G. Amores, V. S. Escribano, and P. Piaggio. FT-Raman and FT-IR-Studies of Titanias and Metatitanate Powders. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 90(20):3181–3190, 1994.
- [76] R. Gopal and C. Calvo. Crystal-Structure of Magnesium Divanadate Mg₂V₂O₇. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 30(15):2491–2493, 1974.
- [77] F. D. Hardcastle and I. E. Wachs. Molecular Structure of Molybdenum Oxide in Bismuth Molybdates by Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(26):10763–10772, 1991.
- [78] A. Walter. *Spectroscopic and Catalytic Investigations of V_xO_y/SBA-15 and Magnesium Vanadate Model Catalysts for Selective Propene Oxidation*. Dissertation, Technische Universitaet Berlin, 2011.

-
- [79] D. P. Zarubin. The Two-Component Bands at about 4500 and 800 cm^{-1} in Infrared Spectra of Hydroxyl-Containing Silicas. Interpretation in Terms of Fermi Resonance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 286(1-2):80–88, 2001.
- [80] F. Tielens, M. Calatayud, S. Dzwigaj, and M. Che. What do Vanadium Framework Sites look like in Redox Model Silicate Zeolites? *Microporous and Mesoporous Materials*, 119(1-3):137–143, 2009.
- [81] H. Berndt, A. Martin, A. Bruckner, E. Schreier, D. Muller, H. Kosslick, G. U. Wolf, and B. Lucke. Structure and Catalytic Properties of VO_x /MCM-Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. *Journal of Catalysis*, 191(2):384–400, 2000.
- [82] G. Martra, F. Arena, S. Coluccia, F. Frusteri, and A. Parmaliana. Factors Controlling the Selectivity of V_2O_5 Supported Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Catalysis Today*, 63(2-4):197–207, 2000.
- [83] P. Van Der Voort, M. G. White, M. B. Mitchell, A. A. Verberckmoes, and E. F. Vansant. The Effect of Water on the Structure of Supported Vanadium Oxide Structures. An FT-Raman, in situ DRIFT and in situ UV-VIS Diffuse Reflectance Study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53(12):2181–2187, 1997.
- [84] L. D. Nguyen, S. Loridant, H. Launay, A. Pigamo, J. L. Dubois, and J. M. M. Millet. Study of New Catalysts based on Vanadium Oxide Supported on Mesoporous Silica for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde: Catalytic Properties and Reaction Mechanism. *Journal of Catalysis*, 237(1):38–48, 2006.
- [85] D. E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, D. C. Koningsberger, and B. M. Weckhuysen. Hydration Effects on the Molecular Structure of Silica-Supported Vanadium Oxide Catalysts: A Combined IR-, Raman-, UV-Vis- and EXAFS Study. *Vibrational Spectroscopy*, 43(1):140–151, 2007.
- [86] Y.-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W.-L. Feng, W.-L. Dai, S.-R. Yan, H.-Y. He, and K.-N. Fan. Vanadium Oxide Supported on Mesoporous SBA-15 as Highly Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Journal of Catalysis*, 224(2):417–428, 2004.
- [87] S. Kuba and H. Knoezinger. Time-resolved in Situ-Raman Spectroscopy of working Catalysts: Sulfated and Tungstated Zirconia. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(5):325–332, 2002.
-

-
- [88] S. J. Tinnemans, M. H. F. Kox, T. A. Nijhuis, T. Visser, and B. M. Weckhuysen. Real Time Quantitative Raman Spectroscopy of Supported Metal Oxide Catalysts without the need of an Internal Standard. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(1):211–216, 2005.
- [89] D. Wei, H. Wang, X. Feng, W. Chueh, P. Ravikovitch, M. Lyubovsky, C. Li, T. Takeguchi, and G. L. Haller. Synthesis and Characterization of Vanadium-Substituted Mesoporous Molecular Sieves. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(12):2113–2121, 1999.
- [90] S. Dzwigaj, M. Matsuoka, M. Anpo, and M. Che. Evidence of Three Kinds of Tetrahedral Vanadium (V)-Species in VSi beta-Zeolite by Diffuse Reflectance UV-Visible and Photoluminescence Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(25):6012–6020, 2000.
- [91] G. Xiong, C. Li, H. Li, Q. Xin, and Z. Feng. Direct Spectroscopic Evidence for Vanadium Species in V-MCM-41 Molecular Sieve Characterized by UV Resonance Raman Spectroscopy. *Chemical Communications*, 0(8):677–678, 2000.
- [92] J. Liu, Z. Zhao, C. M. Xu, A. J. Duan, G. Y. Jiang, J. S. Gao, W. Y. Lin, and I. E. Wachs. In-situ UV-Raman Study on Soot Combustion over TiO_2 or ZrO_2 -Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Science in China Series B: Chemistry*, 51(6):551–561, 2008.
- [93] K. Tran, A. E. Stiegman, and G. W. Scott. Primary Photophysical Processes of Discrete Pseudotetrahedral Oxovanadium Centers Dispersed in a Silica Xerogel Matrix. *Inorganica Chimica Acta*, 243(1-2):185–191, 1996.
- [94] A. Walter, R. Herbert, C. Hess, and T. Ressler. Structural Characterization of Vanadium Oxide Catalysts Supported on Nanostructured Silica SBA-15 using X-Ray Absorption Spectroscopy. *Chemistry Central Journal*, 4, 2010.
- [95] C. Li, G. Xiong, Q. Xin, J. Liu, P. Ying, Z. Feng, J. Li, W. Yang, Y. Wang, G. Wang, X. Liu, M. Lin, X. Wang, and E. Min. UV-Resonanz-Raman-spektroskopische Identifizierung von Titanatomen im Geruest des Zeoliths TS-1. *Angewandte Chemie*, 111(15):2358–2360, 1999.
- [96] I. E. Wachs and B. M. Weckhuysen. Structure and Reactivity of Surface Vanadium Oxide Species on Oxide Supports. *Applied Catalysis A-General*, 157(1-2):67–90, 1997.

-
- [97] V. Fornes, C. Lopez, H. H. Lopez, and A. Martinez. Catalytic Performance of Mesoporous VO_x/SBA-15 Catalysts for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 249(2):345–354, 2003.
- [98] K. Tran, M. A. Hanning-Lee, A. Biswas, A. E. Stiegman, and G. W. Scott. Electronic Structure of Discrete Pseudotetrahedral Oxovanadium Centers Dispersed in a Silica Xerogel Matrix: Implications for Catalysis and Photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 117(9):2618–2626, 1995.
- [99] W. C. Vining, A. Goodrow, J. Strunk, and A. T. Bell. An Experimental and Theoretical Investigation of the Structure and Reactivity of Bilayered VO_x/TiO_x/SiO₂ Catalysts for Methanol Oxidation. *Journal of Catalysis*, 270(1):163–171, 2010.
- [100] M. Piumetti, B. Bonelli, P. Massiani, Y. Millot, S. Dzwigaj, L. Gaberova, M. Armandi, and E. Garrone. Novel Vanadium-Containing Mesocellular Foams (V-MCF) obtained by Direct Synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(1):45–54, 2011.
- [101] Y. Segura, P. Cool, P. Kustrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj, and E. F. Vansant. Characterization of Vanadium and Titanium Oxide Supported SBA-15. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(24):12071–12079, 2005.
- [102] O. V. Buyevskaya, A. Bruckner, E. V. Kondratenko, D. Wolf, and M. Baerns. Fundamental and Combinatorial Approaches in the Search for and Optimisation of Catalytic Materials for the Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propene. *Catalysis Today*, 67(4):369–378, 2001.
- [103] R. Bulanek, N. Drenchev, P. Cicmanec, and M. Setnicka. CO and NO Adsorption on VO_x/SBA-15 Catalysts: An FT-IR Spectroscopic Study. *Adsorption*, 19(2-4):339–347, 2013.
- [104] X. Gao, S. R. Bare, J. L. G. Fierro, M. A. Banares, and I. E. Wachs. Preparation and in-Situ Spectroscopic Characterization of Molecularly Dispersed Titanium Oxide on Silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(29):5653–5666, 1998.
- [105] Q. Guo, K. Sun, Z. Feng, G. Li, M. Guo, F. Fan, and C. Li. A Thorough Investigation of the Active Titanium Species in TS-1 Zeolite by In Situ UV Resonance Raman Spectroscopy. *Chemistry - A European Journal*, 18(43):13854–13860, 2012.
- [106] E. I. Ross-Medgaarden, I. E. Wachs, W. V. Knowles, A. Burrows, C. J. Kiely, and M. S. Wong. Tuning the Electronic and Molecular Structures of Catalytic Active Sites with Titania Nanoligands. *Journal of the American Chemical Society*, 131(2):680–687, 2009.
-

-
- [107] G. N. Vayssilov. Structural and Physicochemical Features of Titanium Silicalites. *Catalysis Reviews*, 39(3):209–251, 1997.
- [108] J. Lu, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne, and P. C. Stair. Surface Acidity and Properties of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition: UV-visible Diffuse Reflectance, DRIFTS, and Visible Raman Spectroscopy Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(28):12412–12418, 2009.
- [109] F. Berube, A. Khadhraoui, M. T. Janicke, F. Kleitz, and S. Kaliaguine. Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(15):6977–6985, 2010.
- [110] F. Berube, F. Kleitz, and S. Kaliaguine. Surface Properties and Epoxidation Catalytic Activity of Ti-SBA15 prepared by direct Synthesis. *Journal of Materials Science*, 44(24):6727–6735, 2009.
- [111] H. Yamashita, S. Kawasaki, Y. Ichihashi, M. Harada, M. Takeuchi, M. Anpo, G. Stewart, M. Anne Fox, C. Louis, and M. Che. Characterization of Titanium-Silicon Binary Oxide Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Liquid-Phase Oxidation of 1-Octanol. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(30):5870–5875, 1998.
- [112] M. Galan-Fereres, R. Mariscal, L. J. Alemany, J. L. G. Fierro, and J. A. Anderson. Ternary V-Ti-Si Catalysts and their Behaviour in the CO + NO Reaction. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(24):3711–3718, 1994.
- [113] W. Wang and M. Song. Synthesis and Characterization of SBA-15 with Titania Clusters entrapped in Micropores. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(28-29):3153–3157, 2006.
- [114] R. Bulanek, P. Cicmanec, H. Sheng-Yang, P. Knotek, L. Capek, and M. Setnicka. Effect of Preparation Method on Nature and Distribution of Vanadium Species in Vanadium-based Hexagonal Mesoporous Silica Catalysts: Impact on Catalytic Behavior in Propane ODH. *Applied Catalysis A: General*, 415-416(0):29–39, 2012.
- [115] A. C. K. Yip, F. L. Y. Lam, X. Hu, P. Li, and W. Yuan. Study on the Synthesis of Clay-Based Titanium Silicalite-1 Catalytic Composite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(11):5266–5275, 2009.
- [116] A. N. Parvulescu, E. Van der Eycken, P. A. Jacobs, and D. E. De Vos. Microwave-Promoted Racemization and Dynamic Kinetic Resolution of Chiral Amines over Pd on Alkaline Earth Supports and Lipases. *Journal of Catalysis*, 255(2):206–212, 2008.

-
- [117] Y. Segura, P. Cool, P. Van Der Voort, F. Mees, V. Meynen, and E. F. Vansant. TiO_x/VO_x Mixed Oxides on SBA-15 Support Prepared by the Designed Dispersion of Acetylacetonate Complexes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(12):3794–3800, 2004.
- [118] M. Nakamura, M. Kobayashi, N. Kuzuya, T. Komatsu, and T. Mochizuka. Hydrophilic Property of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Double Layer Films. *Thin Solid Films*, 502(1-2):121–124, 2006.
- [119] G. Tozzola, M. A. Mantegazza, G. Ranghino, G. Petrini, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, R. Zulian, and A. Zecchina. On the Structure of the Active Site of Ti-Silicalite in Reactions with Hydrogen Peroxide: A Vibrational and Computational Study. *Journal of Catalysis*, 179(1):64–71, 1998.
- [120] Z. X. Wang, D. X. Wang, Z. Zhao, and J. Lan. Structure and Catalytic Properties of the SiO-H Groups on SBA-15 Molecular Sieve: A Density Functional Theory Study. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 28(1):88–96, 2012.
- [121] L. Zhao and J. Yu. Controlled Synthesis of Highly Dispersed TiO_2 Nanoparticles using SBA-15 as Hard Template. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1):84–91, 2006.
- [122] W. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, and C. Li. Direct Synthesis and Characterization of Titanium-Substituted Mesoporous Molecular Sieve SBA-15. *Chemistry of Materials*, 14(8):3413–3421, 2002.
- [123] W. Su, J. Zhang, Z. Feng, T. Chen, P. Ying, and C. Li. Surface Phases of TiO_2 Nanoparticles Studied by UV Raman Spectroscopy and FT-IR Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(20):7710–7716, 2011.
- [124] F. D. Hardcastle and I. E. Wachs. Determination of Vanadium-Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman-Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(13):5031–5041, 1991.
- [125] J. Dooebler, M. Pritzsche, and J. Sauer. Vibrations of Silica Supported Vanadia: Variation with Particle Size and Local Surface Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(28):12454–12464, 2009.
- [126] M. C. Shivaglal, R. Brakaspathy, and S. Singh. Effect of Cooperativity on the O-H Stretching Force-Constant in Associated Water Species. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences*, 100(5):413–424, 1988.

-
- [127] M. M. Islam, D. Costa, M. Calatayud, and F. Tielens. Characterization of Supported Vanadium Oxide Species on Silica: A Periodic DFT Investigation. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(24):10740–10746, 2009.
- [128] C. Hess, G. Tzolova-Mueller, and R. Herbert. The Influence of Water on the Dispersion of Vanadia Supported on Silica SBA-15. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(26):9471–9479, 2007.
- [129] F. A. Cotton and R. M. Wing. Properties of Metal-to-Oxygen Multiple Bonds, Especially Molybdenum-to-Oxygen Bonds. *Inorganic Chemistry*, 4(6):867–873, 1965.
- [130] I. E. Wachs and C. A. Roberts. Monitoring Surface Metal Oxide Catalytic Active Sites with Raman Spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 39(12), 2010.
- [131] J. E. Molinari and I. E. Wachs. Presence of Surface Vanadium Peroxo-oxo Umbrella Structures in Supported Vanadium Oxide Catalysts: Fact or Fiction? *Journal of the American Chemical Society*, 132(36):12559–12561, 2010.
- [132] B. Beck, M. Harth, N. G. Hamilton, C. Carrero, J. J. Uhlrich, A. Trunschke, S. Shaikhutdinov, H. Schubert, H.-J. Freund, R. Schloegl, J. Sauer, and R. Schomaecker. Partial Oxidation of Ethanol on Vanadia Catalysts on Supporting Oxides with different Redox Properties compared to Propane. *Journal of Catalysis*, 296(0):120–131, 2012.
- [133] P. Stair. Synthesis of Supported Catalysts by Atomic Layer Deposition. *Topics in Catalysis*, 55(1):93–98, 2012.
- [134] Z. Luan, P. A. Meloni, R. S. Czernuszewicz, and L. Kevan. Raman Spectroscopy of Vanadium Oxide Species Immobilized at Surface Titanium Centers of Mesoporous Titanosilicate TiMCM-41 Molecular Sieves. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(44):9046–9051, 1997.
- [135] C. S. Guo, K. Hermann, M. Haevecker, J. P. Thielemann, P. Kube, L. J. Gregoriades, A. Trunschke, J. Sauer, and R. Schloegl. Structural Analysis of Silica-Supported Molybdena Based on X-ray Spectroscopy: Quantum Theory and Experiment. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(31):15449–15458, 2011.
- [136] J. Weiss and V. Hoffmann. Vibrational Spectra and Force Constant Calculations of Adsorption States of 2-Propanol on TiO₂ Surfaces. *Journal of Molecular Structure*, 218(0):441–446, 1990.
- [137] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki. Raman-Spectrum of Anatase TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy*, 7(6):321–324, 1978.

-
- [138] J.-M. Jehng, H. Hu, X. Gao, and I. E. Wachs. The Dynamic States of Silica-Supported Metal Oxide Catalysts during Methanol Oxidation. *Catalysis Today*, 28(4):335–350, 1996.
- [139] Y. M. Liu, S. H. Xie, Y. Cao, H. Y. He, and K. N. Fan. Synthesis of Novel Cage-Like Mesoporous Vanadosilicate and Its Efficient Performance for Oxidation Dehydrogenation of Propane. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(13):5941–5946, 2010.
- [140] M. Piumetti, M. Armandi, E. Garrone, and B. Bonelli. An IR Spectroscopy Assessment of the Surface Acidity of Mesoporous VO_x/SiO_2 Catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164(0):111–119, 2012.
- [141] H. Kim, G. A. Ferguson, L. Cheng, S. A. Zygmunt, P. C. Stair, and L. A. Curtiss. Structure-Specific Reactivity of Alumina-Supported Monomeric Vanadium Oxide Species. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(4):2927–2932, 2011.
- [142] K. Alexopoulos, P. Hejduk, M. Witko, M. F. Reyniers, and G. B. Marin. Theoretical Study of the Effect of (001) TiO_2 Anatase Support on V_2O_5 . *Journal of Physical Chemistry C*, 114(7):3115–3130, 2010.
- [143] V. I. Avdeev and G. M. Zhidomirov. Modeling the Active Centers of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Supported Catalysts. DFT Theoretical Analysis of Optical Properties. *Journal of Structural Chemistry*, 46(4):577–590, 2005.
- [144] C. Hess. Nanostructured Vanadium Oxide Model Catalysts for Selective Oxidation Reactions. *Chem Phys Chem*, 10(2):319–326, 2009.
- [145] Y. T. Chua, P. C. Stair, and I. E. Wachs. A Comparison of Ultraviolet and Visible Raman Spectra of Supported Metal Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(36):8600–8606, 2001.
- [146] I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, and S. Boghosian. Molecular Structure and Catalytic Activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Catalysts for the SCR of NO by NH_3 : In Situ Raman Spectra in the Presence of O_2 , NH_3 , H_2 , and SO_2 . *Journal of Catalysis*, 239(1):1–12, 2006.
- [147] A. E. Lewandowska, M. Calatayud, F. Tielens, and M. A. Banares. Dynamics of Hydration in Vanadia-Titania Catalysts at Low Loading-A Theoretical and Experimental Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(49):24133–24142, 2011.
- [148] N. Hamilton, G. Wolfram, T. Tzolova-Mueller, M. Haevecker, J. Krohnert, C. Carrero, R. Schomaeyer, A. Trunschke, and R. Schloegl. Topology of Silica

Supported Vanadium-Titanium Oxide Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Catalysis Science and Technology*, 2(7):1346–1359, 2012.

- [149] Y. Komagata, T. Iimura, N. Shima, and T. Kudo. A Theoretical Study of the Insertion of Atoms and Ions into Titanosilsequioxane (Ti-POSS) in Comparison with POSS. *International Journal of Polymer Science*, 2012.

